

APR 25 1939

APR 27  
1939

Physics Lib.

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT  
VON  
**H. GEIGER**

111. BAND. 11. UND 12. HEFT

MIT 56 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 6. MÄRZ 1939)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1939

Die

**Zeitschrift für Physik**

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine Fahrenkorrektur. Eine 2. (Umbruch-)Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10 % der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

**Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24.**

**Aufnahmebedingungen.**

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

**Richtlinien**

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.
2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.
3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.
4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.
5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.
6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.
7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.
8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.
9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.
10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.
11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.
12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

**Der Herausgeber: H. Geiger.**

# Über die Intensitätsverhältnisse der Stark-Effekt-Komponenten der Wasserstofflinien.

## II. Einfluß der Anregungsbedingungen auf die Intensitätsverhältnisse.

Von Nils Ryde in Lund.

(Eingegangen am 17. Dezember 1938.)

Es wird ein Versuch gemacht, die Anregungsverhältnisse bei den quantenmechanischen Intensitätsberechnungen zu berücksichtigen. Es werden die Intensitäten der Lyman-, Balmer-, Paschen- und Brackett-Linien mit den Anfangszuständen  $n \leq 5$  berechnet unter der Annahme, daß in jedes Stark-Effekt-Niveau pro Zeiteinheit gleich viele Atome gelangen („dynamische Anregung“), und diese Intensitäten mit denjenigen verglichen, die unter der Annahme berechnet sind, daß sich in jedem Stark-Effekt-Niveau im Zeitmittel gleich viele Atome befinden („statische Anregung“). Für die Matrixkomponenten und für die Summen ihrer Quadrate lassen sich bei den speziellen Serien einfache Formeln ableiten. Die Übergangswahrscheinlichkeiten der Linien und die Lebensdauern der Anfangszustände werden berechnet. Während die gleichförmige Verteilung die gesamte  $p$ -Intensität gleich der gesamten  $s$ -Intensität gibt, findet man für eine ungleichförmige Verteilung im allgemeinen  $\sum p \neq \sum s$ . Es wird nachgewiesen, daß die Theorie verschiedene Linienbreite für die verschiedenen Linienkomponenten fordert. Bei höheren Feldstärken sind die Lebensdauern symmetrischer Niveaus voneinander merklich verschieden. Die Ergebnisse der Theorie werden mit früheren und neuen Messungen verglichen. Unter wohl begründeten Vorstellungen über die Art der Anregung in den verschiedenen Experimenten zeigt sich im allgemeinen gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung.

Charakteristisch für den gegenwärtigen Stand der Forschung über die Intensitätsverhältnisse der Komponenten, in die die Linien des Wasserstoffs unter dem Einfluß elektrischer Felder aufgespalten werden, ist eine Reihe noch unaufgeklärter Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment. In einer kürzlich erschienenen Arbeit <sup>1)</sup> wurden die Ursachen dieser mangelnden Übereinstimmung diskutiert. Wahrscheinlich haben wir die Hauptursachen darin zu suchen, daß die meisten älteren Messungen sehr ungenau sind, ferner darin, daß die früheren theoretischen Intensitäten meistens nur für den Fall „natürlicher“ Anregung berechnet sind, die sich nur unter bestimmten Versuchsbedingungen realisieren läßt, und schließlich darin, daß die früheren Intensitätsberechnungen nur für den Fall verschwindender Feldstärke durchgeführt sind. Berücksichtigt man den

<sup>1)</sup> N. Ryde, ZS. f. Phys. **109**, 108, 1938 (im folgenden mit „I“ bezeichnet).  
Zeitschrift für Physik. Bd. 111.

Einfluß nicht verschwindender Feldstärke, wie dies in „I“ geschehen ist bei den von Gustafson<sup>1)</sup> für die zweite Linie der Balmer-Serie berechneten Intensitäten, so ergeben sich die Intensitätsverhältnisse zwischen symmetrisch liegenden Komponenten in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß Beobachtungsrichtung, Kanalstrahlrichtung und Feldrichtung senkrecht aufeinander stehen. Diese Intensitätsverhältnisse scheinen von den Anregungsbedingungen unabhängig zu sein, während dagegen die Verhältnisse zwischen den Intensitäten der auf der einen Seite der unverschobenen Linie liegenden Komponenten von den Anregungsbedingungen stark abhängen. Es wurde daraus gefolgert, daß die angegebene relative Orientierung zwischen Kanalstrahlrichtung, Beobachtungsrichtung und Feldrichtung jedenfalls innerhalb der Grenzen der untersuchten Anregungsvariationen immer eine von den Anregungsbedingungen unabhängige symmetrische Verteilung der Zahl der Atome über die verschiedenen Stark-Effekt-Niveaus gibt. Die Kenntnis dieser Verteilung ist wichtig, da sie ein Kriterium liefert, das erfüllt sein muß, wenn nach der Art der Anregung, die die in speziellen Fällen beobachteten Intensitätsverhältnisse gibt, gesucht wird.

Die von Schrödinger<sup>2)</sup> quantenmechanisch berechneten Intensitäten der Stark-Effekt-Komponenten der Balmer-Linien sind Relativzahlen für die Intensitäten der Komponenten innerhalb einer und derselben Linie, die unter Annahme „natürlicher Anregung“ hergeleitet sind. Es ist also bei der Ableitung die Voraussetzung gemacht, daß sich in jedem Stark-Effekt-Niveau im Zeitmittel gleich viele Atome befinden. Daß die experimentell festgestellte Abhängigkeit der Intensitätsverhältnisse der Komponenten von den Versuchsbedingungen mit den Besetzungszahlen der Stark-Effekt-Niveaus zusammenhängen muß, haben Schrödinger sowie Gordon und Minkowski<sup>3)</sup> hervorgehoben. Einen Versuch, die Art der Anregung bei den theoretischen Intensitätsberechnungen zu berücksichtigen, hat Bethe<sup>4)</sup> gemacht, indem er für  $H_{\alpha}$  die Intensitätsverhältnisse der stärkeren Linienkomponenten unter der Annahme, daß pro Zeiteinheit gleich viele Atome in jedes Niveau gelangen („dynamische Anregung“), berechnete. Beim Vergleich mit den Messungen von Mark und Wierl<sup>5)</sup> zeigte es sich, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ziemlich gut ist, falls angenommen wird, daß sich beim „Druckleuchten“

<sup>1)</sup> T. Gustafson, ZS. f. Phys. **106**, 709, 1937. — <sup>2)</sup> E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926. — <sup>3)</sup> W. Gordon u. R. Minkowski, Naturwissensch. **17**, 368, 1929. — <sup>4)</sup> H. Bethe, Handb. d. Phys. 2. Aufl., **24**; 1. S. 491, 1933. — <sup>5)</sup> H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **55**, 156, 1929.



stets gleich viele Atome in jedem Niveau befinden und beim „Abklingleuchten“ gleich viele Atome in jedes Niveau gelangen. Wir werden unten darauf näher eingehen.

Die absolute Intensität  $J$  einer Stark-Effekt-Komponente ist bekanntlich gegeben durch

$$J = \sum N(n_1 n_2 m) \cdot A_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m} \cdot h \nu, \quad (1)$$

wo  $n_1, n_2, m$  die „Stark-Effekt-Quantenzahlen“ des Anfangszustandes,  $n'_1, n'_2, m'$  diejenigen des Endzustandes,  $N(n_1 n_2 m)$  die Anzahl der Atome im Anfangszustande,  $A_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}$  die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen und  $h\nu$  die Größe des emittierten Lichtquantums sind. Die Summe ist zu erstrecken über alle energetisch praktisch zusammenfallenden Teilkomponenten, welche Übergängen von einem Zustand mit dem bestimmten Wert  $s = n_1 - n_2$  zu einem zweiten Zustand mit dem bestimmten Wert  $s' = n'_1 - n'_2$  entsprechen. Ist die Elektronenladung  $e$  und die Lichtgeschwindigkeit  $c$ , so ist die absolute Übergangswahrscheinlichkeit

$$A_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m} = \frac{64 \pi^4 e^2}{3 h c^3} \cdot \nu^3 \cdot \left[ x_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}{}^2 + y_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}{}^2 + z_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}{}^2 \right], \quad (2)$$

wo  $x_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}$ ,  $y_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}$  und  $z_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}$  die Komponenten der parabolischen Matrizen darstellen. Da für die Wasserstofflinien

$$\nu = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^3} \cdot \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (3)$$

wo  $m$  die Elektronenmasse,  $n$  und  $n'$  Hauptquantenzahlen des Anfangs- bzw. Endzustandes bedeuten, so ergibt sich aus (2), wenn wir die Matrixkomponenten mit  $x, y$  und  $z$  abkürzen,

$$A_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m} = \frac{32 \pi^6 m e^{10}}{3 h^6 c^3} \cdot \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)^3 \cdot \frac{1}{a^2} \cdot [x^2 + y^2 + z^2], \quad (4)$$

wo  $a = \frac{h^2}{4 \pi^2 m e^2}$ . Es entspricht also  $a$  dem Radius der innersten zirkularen Elektronenbahn in der Bohrschen Theorie. Werden die zur Zeit wahrscheinlichsten Werte für die Atomkonstanten ( $e = 4,796 \cdot 10^{-10}$  elst. Einh.,  $e/m = 1,7585 \cdot 10^7$  elst. Einh./g,  $h = 6,610 \cdot 10^{-27}$  erg · sec,  $c = 2,9985 \cdot 10^{10}$  cm/sec) eingetragen, so bekommen wir

$$A_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m} = 2,671 \cdot 10^9 \cdot \left( \frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)^3 \cdot \frac{1}{a^2} \cdot [x^2 + y^2 + z^2]_{\text{sec}^{-1}}. \quad (4')$$

Als Feldrichtung wählen wir die  $z$ -Richtung. Für die parabolischen Matrixkomponenten haben Epstein<sup>1)</sup> und Gordon<sup>2)</sup> explizite Formeln für den Fall verschwindender äußerer Feldstärken angegeben<sup>3)</sup>. Die allgemeinen Formeln sind ziemlich kompliziert; für spezielle Fälle lassen sich einfachere Formeln ableiten. So ergibt sich nach Bethe<sup>4)</sup> für die Lyman-Linien, wenn wir den gemeinsamen Faktor  $a \cdot 2^4 \cdot n^3 \cdot (n-1)^{n-3} \cdot (n+1)^{-n-3}$  wegdividieren,

$$\begin{aligned} x_{0 \ 0 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\ z_{0 \ 0 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= n_2 - n_1. \end{aligned} \quad (5)$$

Wir finden auch leicht für die Balmer-Linien, wenn wir den gemeinsamen Faktor  $a \cdot 2^7 \cdot n^3 \cdot (n-2)^{n-4} \cdot (n+2)^{-n-4}$  wegdividieren,

$$\begin{aligned} x_{0 \ 0 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 2} &= 2^3 \cdot n \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_2+1)(n_2+2)}, \\ x_{1 \ 0 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= x_{0 \ 1 \ 0}^{n_2 \ n_1 \ 1} = -2[(n-2)^2 - 4nn_1] \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\ x_{0 \ 0 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= -n[(n-2)^2 - 8nn_2], \\ z_{0 \ 0 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= -2^3 \cdot n \cdot (n_1 - n_2) \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\ z_{1 \ 0 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= z_{0 \ 1 \ 0}^{n_2 \ n_1 \ 0} = (n-2)^3 - 4(3n^2 - 4n + 4)n_1 + 16nn_1^2, \end{aligned} \quad (6)$$

für die Paschen-Linien, wenn wir den gemeinsamen Faktor  $a \cdot 2^4 \cdot 3^3 \cdot n^3 \cdot (n-3)^{n-5} \cdot (n+3)^{-n-5}$  wegdividieren,

$$\begin{aligned} x_{0 \ 0 \ 2}^{n_1 \ n_2 \ 3} &= 2^3 \cdot 3^2 \cdot n^2 \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_1+3)(n_2+1)(n_2+2)(n_2+3)}, \\ x_{1 \ 0 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 2} &= x_{0 \ 1 \ 1}^{n_2 \ n_1 \ 2} = -2^{1.5} \cdot 3^2 \cdot n \cdot [(n-3)^2 - 4nn_1] \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_2+1)(n_2+2)}, \\ x_{2 \ 0 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= x_{0 \ 2 \ 0}^{n_2 \ n_1 \ 1} = 3[(n-3)^4 - 12n(n^2 - 4n + 9)n_1 + 24n^2n_1^2] \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\ x_{1 \ 1 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= -3[(n-3)^2(7n^2 - 6n - 9) - 48n^2n_1n_2] \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\ x_{0 \ 0 \ 2}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= -2^2 \cdot 3 \cdot n^2 \cdot [(n-3)^2 - 6nn_2] \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\ x_{1 \ 0 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= x_{0 \ 1 \ 1}^{n_2 \ n_1 \ 0} = 2^{0.5} \cdot n \cdot [(n-3)^4 - 6(4n^3 - 15n^2 + 42n - 27)n_1 + 18(5n^2 - 6n + 9)n_1^2 - 72nn_1^3], \\ z_{0 \ 0 \ 2}^{n_1 \ n_2 \ 2} &= -2^3 \cdot 3^2 \cdot n^2 \cdot (n_1 - n_2) \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_2+1)(n_2+2)}, \\ z_{1 \ 0 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= z_{0 \ 1 \ 1}^{n_2 \ n_1 \ 1} = -2^{2.5} \cdot 3 \cdot n \cdot [(n-3)^3 - 3(3n^2 - 8n + 9)n_1 + 12nn_1^2] \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\ z_{1 \ 1 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= -3^2 \cdot (n_1 - n_2) [(n+1)(n-3)^3 - 16n^2n_1n_2], \\ z_{2 \ 0 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= z_{0 \ 2 \ 0}^{n_2 \ n_1 \ 0} = (n-3)^5 - 6(5n^4 - 24n^3 + 102n^2 - 108n + 81)n_1 + 72n(2n^3 - 3n + 9)n_1^2 - 144n^2n_1^3, \end{aligned} \quad (7)$$

<sup>1)</sup> P. S. Epstein, Phys. Rev. **28**, 695, 1926. — <sup>2)</sup> W. Gordon, Ann. d. Phys. **2**, 1031, 1929. — <sup>3)</sup> Betreffs eines fehlenden 2-Faktors in einer der Schlußformeln von Gordon siehe Berichtigung von B. Kullenberg, ZS. f. Phys. **90**, 567, 1934. Der Fehler ist auch im Handb. d. Phys. 2. Aufl., Bd. **24**: 1, S. 470, 1933, vorhanden. — <sup>4)</sup> H. Bethe, ebenda.

für die Brackett-Linien, wenn wir den gemeinsamen Faktor  $a \cdot 2^{10} \cdot 3^{-1} \cdot n^3 \cdot (n-4)^{n-6} \cdot (n+4)^{-n-6}$  wegdividieren,

$$\begin{aligned}
 x_{0 \ 0 \ 3}^{n_1 \ n_2 \ 4} &= 2^{11} \cdot n^3 \\
 &\quad \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_1+3)(n_1+4)(n_2+1)(n_2+2)(n_2+3)(n_2+4)}, \\
 x_{1 \ 0 \ 2}^{n_1 \ n_2 \ 3} &= x_{0 \ 1 \ 2}^{n_2 \ n_1 \ 3} = -2^9 \cdot 3^{0,5} \cdot n^2 \cdot [(n-4)^2 - 4n n_1] \\
 &\quad \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_1+3)(n_2+1)(n_2+2)(n_2+3)}, \\
 x_{1 \ 1 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 2} &= -2^6 \cdot 3 \cdot n \cdot [(n-4)^2(5n^2 - 8n - 16) - 32n^2 n_1 n_2] \\
 &\quad \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_2+1)(n_2+2)}, \\
 x_{0 \ 0 \ 3}^{n_1 \ n_2 \ 2} &= 2^7 \cdot n^3 \cdot [3(n-4)^2 - 16n_1 n_2] \\
 &\quad \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_2+1)(n_2+2)}, \\
 x_{2 \ 0 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 2} &= x_{0 \ 2 \ 1}^{n_2 \ n_1 \ 2} = 2^5 \cdot 3^{0,5} \cdot n \cdot [3(n-4)^4 - 32n(n^2 - 6n + 16)n_1 \\
 &\quad + 64n^2 n_1^2] \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_2+1)(n_2+2)}, \\
 x_{2 \ 1 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= x_{1 \ 2 \ 0}^{n_2 \ n_1 \ 1} = 2^2 \cdot 3 \cdot [(n-4)^4(11n^2 - 8n - 16) \\
 &\quad - 8n(23n^4 - 160n^3 + 544n^2 - 512n - 256)n_1 \\
 &\quad + 128n^2(5n^2 - 12n + 16)n_1^2 - 512n^3 n_1^3] \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\
 x_{1 \ 0 \ 2}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= x_{0 \ 1 \ 2}^{n_2 \ n_1 \ 1} = 2^4 \cdot 3^{0,5} \cdot n^2 [3(n-4)^4 - 16(3n^3 - 20n^2 + 64n \\
 &\quad - 64)n_1 + 32(5n^2 - 12n + 16)n_1^2 - 128n n_1^3] \\
 &\quad \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\
 x_{3 \ 0 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= x_{0 \ 3 \ 0}^{n_2 \ n_1 \ 1} = -2^2 [3(n-4)^6 - 8n(9n^4 - 96n^3 + 608n^2 \\
 &\quad - 1536n + 2304)n_1 + 384n^2(n^2 - 3n + 16)n_1^2 \\
 &\quad - 512n^3 n_1^3] \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\
 x_{1 \ 1 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= 2 \cdot 3 \cdot n [(n-4)^4(7n^2 - 16) - 32(7n^4 - 32n^3 \\
 &\quad + 96n^2 - 256)n_1 n_2 + 1024n^2 n_1^2 n_2^2], \\
 x_{2 \ 0 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= x_{0 \ 2 \ 1}^{n_2 \ n_1 \ 0} = 3^{0,5} \cdot n \cdot [3(n-4)^6 - 16(9n^5 - 78n^4 + 576n^3 \\
 &\quad - 1472n^2 + 2816n - 1536)n_1 + 32(39n^4 - 144n^3 + 800n^2 \\
 &\quad - 768n + 768)n_1^2 - 1024n(3n^2 - 4n + 16)n_1^3 + 2048n^2 n_1^4], \\
 z_{0 \ 0 \ 3}^{n_1 \ n_2 \ 3} &= -2^{11} \cdot n^3 \cdot (n_1 - n_2) \\
 &\quad \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_1+3)(n_2+1)(n_2+2)(n_2+3)}, \\
 z_{1 \ 0 \ 2}^{n_1 \ n_2 \ 2} &= z_{0 \ 1 \ 2}^{n_2 \ n_1 \ 2} = -2^7 \cdot 3^{0,5} \cdot n^2 \cdot [3(n-4)^3 - 8(3n^2 - 12n + 16)n_1 \\
 &\quad + 32n n_1^2] \sqrt{(n_1+1)(n_1+2)(n_2+1)(n_2+2)}, \\
 z_{1 \ 1 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= 2^6 \cdot 3 \cdot n \cdot (n_1 - n_2) [(n-4)^2(3n^2 - 8n - 16) \\
 &\quad - 32n^2 n_1 n_2] \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)},
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
z_{2 \ 0 \ 1}^{n_1 \ n_2 \ 1} &= z_{0 \ 2 \ 1}^{n_2 \ n_1 \ 1} = 2^4 \cdot 3^{0,5} \cdot n \cdot [3(n-4)^5 - 4(15n^4 - 128n^3 + 608n^2 \\
&\quad - 1024n + 768)n_1 + 256n(n^2 - 3n + 8)n_1^2 \\
&\quad - 256n^2n_1^3] \cdot \sqrt{(n_1+1)(n_2+1)}, \\
z_{2 \ 1 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= z_{1 \ 2 \ 0}^{n_2 \ n_1 \ 0} = 3[(n-4)^5(13n^2 - 16) - 8(65n^6 - 456n^5 \\
&\quad + 2448n^4 - 4096n^3 + 1792n^2 + 2048n - 4096)n_1 \\
&\quad + 64n(57n^4 - 168n^3 + 576n^2 - 384n - 256)n_1^2 \\
&\quad - 1024n^2(7n^2 - 8n + 16)n_1^3 + 4096n^3n_1^4], \\
z_{3 \ 0 \ 0}^{n_1 \ n_2 \ 0} &= z_{0 \ 3 \ 0}^{n_2 \ n_1 \ 0} = -3(n-4)^7 + 8(21n^6 - 216n^5 + 2000n^4 \\
&\quad - 6656n^3 + 19200n^2 - 18432n + 12288)n_1 - 64n(27n^4 \\
&\quad - 120n^3 + 896n^2 - 1152n + 2304)n_1^2 + 1024n^2(5n^2 - 8n \\
&\quad + 48)n_1^3 - 4096n^3n_1^4.
\end{aligned}$$

Wir wollen diese Formeln benutzen, um die Lebensdauern der verschiedenen Stark-Effekt-Niveaus, und zwar aller mit der Hauptquantenzahl  $n \leq 5$ , zu berechnen. Zu diesem Zweck setzen wir die Matrixquadrate für jeden Übergang der Lyman-Linien  $L_\alpha$ ,  $L_\beta$ ,  $L_\gamma$  und  $L_\delta$ , der Balmer-Linien  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$  und  $H_\gamma$ , der Paschen-Linien  $P_\alpha$  und  $P_\beta$  samt der Brackett-Linie  $B_\alpha$ , wie sie aus (5), (6), (7) und (8) sich berechnen lassen, in (4') ein, und bestimmen in dieser Weise die absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten jedes Übergangs. Die mittlere Lebensdauer  $T(n_1 n_2 m)$  eines Zustandes  $(n_1 n_2 m)$  wird nach

$$T(n_1 n_2 m) = \frac{1}{\sum_{n'_1 n'_2 m'} A_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}} \quad (9)$$

berechnet, worin die Summation der Übergangswahrscheinlichkeiten über alle Übergänge vom Zustand  $(n_1 n_2 m)$  nach niedrigeren Zuständen zu erstrecken ist.

Es gilt für die Summen der Matrixquadrate aller Übergänge von einer bestimmten Hauptquantenzahl  $n$  zu einer anderen  $n'$ :

$$\sum |x_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}|^2 = \sum |y_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}|^2 = \sum |z_{n'_1 n'_2 m'}^{n_1 n_2 m}|^2 = \Sigma. \quad (10)$$

Aus (5), (6), (7) und (8) lassen sich dann für diese Summen für die verschiedenen Linienserien einfache Formeln ableiten. So erhalten wir für die Lyman-Serie

$$\Sigma_{\text{Lyman}} = a^2 \cdot \frac{2^8}{3} \cdot n^7 (n-1)^{2n-5} (n+1)^{-2n-5}, \quad (11)$$



für die Balmer-Serie

$$\Sigma_{\text{Balmer}} = a^2 \cdot \frac{2^{15}}{3} \cdot n^7 (n-2)^{2n-7} (n+2)^{-2n-7} \cdot (3n^2-4)(5n^2-4), \quad (12)$$

für die Paschen-Serie

$$\Sigma_{\text{Paschen}} = a^2 \cdot 2^8 \cdot 3^6 \cdot n^7 (n-3)^{2n-9} (n+3)^{-2n-9} (13n^4 - 78n^2 + 81)(29n^4 - 126n^2 + 81) \quad (13)$$

und für die Brackett-Serie

$$\Sigma_{\text{Brackett}} = a^2 \cdot \frac{2^{22}}{3^3} \cdot n^7 (n-4)^{2n-11} (n+4)^{-2n-11} (197n^6 - 3152n^4 + 13056n^2 - 12288)(539n^6 - 6800n^4 + 20736n^2 - 12288). \quad (14)$$

Diese Formeln sind zu Kontrollzwecken sehr nützlich. Werden die  $\Sigma$ -Werte für die Lyman- und Balmer-Linien mit  $\frac{2}{3}r^4$  multipliziert, so bekommen wir die Gesamtintensitäten der Linien, wie sie von Pauli<sup>1)</sup> bei Abwesenheit eines äußeren Feldes berechnet worden sind. Sugiura<sup>2)</sup> gibt eine Formel für die Zahl der Dispersionselektronen für die Linien der Paschen-Serie, aus der die Formel (13) hergeleitet werden kann<sup>3)</sup>.

Die berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern findet man in Tabelle 1. In den vier ersten Spalten sind die den Anfangs- bzw. Endzustand charakterisierenden Quantenzahlen, die Art des Übergangs und dessen Polarisierung angegeben. Die fünfte Spalte enthält die Relativzahlen der Matrixquadrate, wobei diejenigen doppelt gerechnet sind, die Übergängen  $m=0 \rightarrow |m|=1$  entsprechen, indem ja  $m$  sowohl positiv als auch negativ sein kann. In der nächsten Spalte sind die Summen der Matrixquadrate gebildet, unter Berücksichtigung, daß es zwei  $s$ -Richtungen gibt. Durch Multiplikation dieser Summen mit den zugehörigen Faktoren, die aus den Angaben auf S. 686/687 berechnet sind, bekommen wir vergleichbare Absolutwerte dieser Summen und daraus durch Eintragen in Ekv. (4') die absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten der betreffenden Linien. Diese Werte sind in der siebenten Spalte zusammengestellt. In den beiden nächsten Spalten befinden sich die totalen, absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten der Anfangszustände bzw. deren Lebensdauern.

<sup>1)</sup> W. Pauli jr. (vgl. Zusatz in E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926). — <sup>2)</sup> M. Y. Sugiura, Journ. de Phys. **8**, 113, 1927. — <sup>3)</sup> A. Kupper (Ann. d. Phys. **86**, 511, 1928) hat die Amplitudenquadrate der Feinstrukturkomponenten der Linien in der Lyman- bis Pfund-Serie berechnet. Durch Summieren dieser Amplitudenquadrate innerhalb jeder der Lyman-, Balmer-, Paschen- und Brackett-Serie erhalten wir auch Werte, die nach Multiplikation mit  $\frac{2}{3}$  die  $\Sigma$ -Werte der Formeln (11), (12), (13) und (14) geben. Betreffs eines Fehlers in einer Formel von Kupper siehe Berichtigung von L. R. Maxwell (Phys. Rev. **38**, 1671, 1931).

Tabelle 1. Übergangswahrscheinlichkeiten und Lebensdauern.

Anfangs- zustand			End- zustand			Art des Über- gangs	Pola- risa- tion	Wahrscheinlichkeit				Lebens- dauer des An- fangs- zu- standes 10 <sup>-8</sup> sec
								der einzelnen Übergänge		der gesamten Übergänge		
n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	m	n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	m			rel.	rel.			
2-quantige Anfangsniveaus.												
1	0	0	0	0	0	L <sub>α</sub>	p	1	1	3,13	3,13	0,320
0	0	1	0	0	0	L <sub>α</sub>	s	1	2	6,26	6,26	0,160
3-quantige Anfangsniveaus.												
2	0	0	0	0	0	L <sub>β</sub>	p	2	2	0,835	1,076	0,929
			1	0	0	H <sub>α</sub>	p	1681	1718	0,241		
			0	0	1		s	18				
			0	1	0		p	1				
1	0	1	0	0	0	L <sub>β</sub>	s	1	2	0,835	1,270	0,787
			1	0	0	H <sub>α</sub>	s	968	3104	0,435		
			0	0	1		p	1152				
			0	1	0		s	8				
1	1	0	0	0	0	L <sub>β</sub>	p	0	0	0	0,451	2,22
			1	0	0	H <sub>α</sub>	p	729	3222	0,451		
			0	0	1		s	882				
			0	1	0		p	729				
0	0	2	0	0	1	H <sub>α</sub>	s	2304	4608	0,645	0,645	1,55
4-quantige Anfangsniveaus.												
3	0	0	0	0	0	L <sub>γ</sub>	p	9	9	0,306	0,451	2,21
			1	0	0	H <sub>β</sub>	p	361	378	0,101		
			0	0	1		s	8				
			0	1	0		p	1				
			2	0	0	P <sub>α</sub>	p	30 129 121	30 792 723	0,044		
			1	0	1		s	322 624				
			1	1	0		p	18 225				
			0	1	1		s	64				
0	2	0	p	1								
2	0	1	0	0	0	L <sub>γ</sub>	s	3	6	0,204	0,409	2,45
			1	0	0	H <sub>β</sub>	s	147	492	0,132		
			0	0	1		p	192				
			0	1	0		s	3				
			2	0	0	P <sub>α</sub>	s	12 229 083	50 590 818	0,073		
			1	0	1		p	25 560 576				
			1	1	0		s	168 507				
			0	0	2		s	110 592				
			0	1	1		p	13 824				
			0	2	0		s	27				

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Anfangs- zustand	End- zustand	Art des Über- gangs	Pola- risa- tion	Wahrscheinlichkeit				Lebens- dauer des An- fangs- zu- standes 10 <sup>-8</sup> sec
				der einzelnen Übergänge rel.	der gesamten Übergänge rel.	der ge- samten Übergänge abs. 10 <sup>8</sup> sec <sup>-1</sup>	des Anfangs- zustandes abs. 10 <sup>8</sup> sec <sup>-1</sup>	
n <sub>1</sub> n <sub>2</sub> m	n <sub>1</sub> ' n <sub>2</sub> ' m'							
4-quantige Anfangsniveaus.								
1 0 2	0 0 1	H <sub>β</sub>	s	192	384	0,103	0,207	4,83
	1 0 1	P <sub>α</sub>	s	27 993 600	72 161 280	0,104		
	0 0 2		p	15 925 248				
	0 1 1		s	124 416				
2 1 0	0 0 0	L <sub>γ</sub>	p	1	1	0,034	0,183	5,46
	1 0 0	H <sub>β</sub>	p	9	234	0,063		
	0 0 1		s	72				
	0 1 0		p	81				
	2 0 0	P <sub>α</sub>	p	7 166 329	59 553 339	0,086		
	1 0 1		s	15 555 136				
	1 1 0		p	20 820 969				
	0 1 1		s	222 784				
	0 2 0		p	10 201				
0 0 3	0 0 2	P <sub>α</sub>	s	47 775 744	95 551 488	0,138	0,138	7,25
1 1 1	0 0 0	L <sub>γ</sub>	s	4	8	0,272	0,407	2,46
	1 0 0	H <sub>β</sub>	s	36	144	0,039		
	0 0 1		p	0				
	0 1 0		s	36				
	2 0 0	P <sub>α</sub>	s	79 524	66 790 872	0,096		
	1 0 1		p	12 460 032				
	1 1 0		s	17 089 956				
	0 0 2		s	3 686 400				
	0 1 1		p	12 460 032				
	0 2 0		s	79 524				
5-quantige Anfangsniveaus.								
4 0 0	0 0 0	L <sub>β</sub>	p	8	8	0,137 <sub>2</sub>	0,222	4,50
	1 0 0	H <sub>γ</sub>	p	131 769	140 598	0,049 <sub>2</sub>		
	0 0 1		s	4 050				
	0 1 0		p	729				
	2 0 0	P <sub>β</sub>	p	1 770 962	1 860 996	0,023 <sub>1</sub>		
	1 0 1		s	42 050				
	1 1 0		p	5 832				
	0 1 1		s	50				
	0 2 0		p	2				
	3 0 0	B <sub>α</sub>	p	2 431 506 930 241	2 479 445 592 284	0,012 <sub>6</sub>		
	2 0 1		s	23 366 304 150				
	2 1 0		p	1 195 845 561				
	1 1 1		s	5 056 200				
	1 2 0		p	95 481				
	0 2 1		s	150				
	0 3 0		p	1				

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Tabelle 1 (Fortsetzung).														
Anfangs- zustand			End- zustand			Art des Über- gangs	Pola- risa- tion	Wahrscheinlichkeit				Lebens- dauer des An- fangs- zu- standes 10 <sup>-8</sup> sec		
								der einzelnen Übergänge rel.	der gesamten Übergänge rel.	der ge- samten Übergänge abs. 10 <sup>8</sup> sec <sup>-1</sup>	des Anfangs- zustandes abs. 10 <sup>8</sup> sec <sup>-1</sup>			
n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	m	n <sub>1</sub> '	n <sub>2</sub> '	m'									
5-quantige Anfangsniveaus.														
3	0	1	0	0	0	L <sub>β</sub>	s		2		4	0,068 <sub>6</sub>	0,170	5,89
			1	0	0	H <sub>γ</sub>	s		41 616	143 424	0,050 <sub>2</sub>			
			0	0	1		p		57 600					
			0	1	0		s		1 296					
			2	0	0	P <sub>β</sub>	s		589 698	2 546 748	0,031 <sub>7</sub>			
			1	0	1		p		1 299 600					
			1	1	0		s		20 808					
			0	0	2		s		11 250					
			0	1	1		p		3 600					
			0	2	0		s		18					
			3	0	0	B <sub>α</sub>	s	762 603 985 984	3 791 320 187 392	0,019 <sub>2</sub>				
			2	0	1		p	2 215 498 828 800						
			1	0	2		s	11 982 720 000						
			2	1	0		s	12 653 550 144						
			1	1	1		p	1 330 790 400						
			0	1	2		s	1 920 000						
			1	2	0		s	3 069 504						
			0	2	1		p	76 800						
			0	3	0		s	64						
2	0	2	0	0	1	H <sub>γ</sub>	s		38 400		76 800	0,026 <sub>9</sub>	0,085 <sub>6</sub>	11,68
			1	0	1	P <sub>β</sub>	s		984 150	2 600 100	0,032 <sub>3</sub>			
			0	0	2		p		607 500					
			0	1	1		s		12 150					
			2	0	1	B <sub>α</sub>	s	1 702 233 907 200	5 211 107 328 000	0,026 <sub>4</sub>				
			1	0	2		p	1 770 209 280 000						
			0	0	3		s	6 144 000 000						
			1	1	1		s	11 700 633 600						
			0	1	2		p	737 280 000						
			0	2	1		s	1 843 200						
3	1	0	0	0	0	L <sub>β</sub>	p		2		2	0,034 <sub>3</sub>	0,095 <sub>9</sub>	10,43
			1	0	0	H <sub>γ</sub>	p		1 521	40 662	0,014 <sub>2</sub>			
			0	0	1		s		11 250					
			0	1	0		p		16 641					
			2	0	0	P <sub>β</sub>	p		59 168	1 941 024	0,024 <sub>1</sub>			
			1	0	1		s		500 000					
			1	1	0		p		839 808					
			0	1	1		s		20 000					
			0	2	0		p		2 048					
			3	0	0	B <sub>α</sub>	p	363 588 498 289	4 609 126 303 196	0,023 <sub>3</sub>				
			2	0	1		s	1 111 852 353 750						
			2	1	0		p	1 969 607 344 329						
			1	1	1		s	25 380 045 000						
			1	2	0		p	1 456 414 569						
			0	2	1		s	4 593 750						
			0	3	0		p	61 009						



Tabelle 1 (Fortsetzung).

Anfangs- zustand $n_1 \ n_2 \ m$	End- zustand $n_1' \ n_2' \ m'$	Art des Über- gangs	Pola- risa- tion	Wahrscheinlichkeit				Lebens- dauer des An- fangs- zu- standes $10^{-8} \text{ sec}$
				der einzelnen Übergänge rel.	der gesamten Übergänge rel.	der ge- samten Übergänge abs. $10^8 \text{ sec}^{-1}$	des Anfangs- zustandes abs. $10^8 \text{ sec}^{-1}$	
5-quantige Anfangsniveaus.								
2 1 1	0 0 0	$L_\delta$	s	3	6	0,102 <sub>9</sub>	0,168 <sub>4</sub>	5,94
	1 0 0	$H_\gamma$	s	23 064	61 536	0,021 <sub>5</sub>		
	0 0 1		p	9 600				
	0 1 0		s	2 904				
	2 0 0	$P_\beta$	s	57 132	1 353 672	0,016 <sub>8</sub>		
	1 0 1		p	21 600				
	1 1 0		s	363 312				
	0 0 2		s	67 500				
	0 1 1		p	345 600				
	0 2 0		s	5 292				
	3 0 0	$B_\alpha$	s	3 643 960 416	5 378 281 145 088	0,027 <sub>2</sub>		
	2 0 1		p	659 686 924 800				
	1 0 2		s	358 873 920 000				
	2 1 0		s	1 210 662 278 496				
	1 1 1		p	1 535 730 278 400				
	1 2 0		s	11 491 726 176				
	0 1 2		s	6 361 920 000				
	0 2 1		p	793 612 800				
	0 3 0		s	1 359 456				
1 0 3	0 0 2	$P_\beta$	s	911 250	1 822 500	0,022 <sub>7</sub>	0,056 <sub>8</sub>	17,61
	1 0 2	$B_\alpha$	s	2 839 019 520 000	6 742 343 680 000	0,034 <sub>1</sub>		
	0 0 3		p	1 048 576 000 000				
	0 1 2		s	7 864 320 000				
1 1 2	0 0 1	$H_\gamma$	s	57 600	115 200	0,040 <sub>3</sub>	0,085 <sub>6</sub>	11,68
	1 0 1	$P_\beta$	s	291 600	1 166 400	0,014 <sub>5</sub>		
	0 0 2		p	0				
	0 1 1		s	291 600				
	2 0 1	$B_\alpha$	s	7 572 172 800	6 091 753 472 000	0,030 <sub>8</sub>		
	1 0 2		p	887 808 000 000				
	0 0 3		s	173 056 000 000				
	1 1 1		s	1 969 868 390 400				
	0 1 2		p	887 808 000 000				
	0 2 1		s	7 572 172 800				
2 2 0	1 0 0	$H_\gamma$	p	15 625	84 150	0,029 <sub>5</sub>	0,064 <sub>3</sub>	15,55
	0 0 1		s	26 450				
	0 1 0		p	15 625				
	2 0 0	$P_\beta$	p	125 000	586 400	0,007 <sub>3</sub>		
	1 0 1		s	168 200				
	0 2 0		p	125 000				
	3 0 0	$B_\alpha$	p	425 390 625	5 434 047 841 500	0,027 <sub>5</sub>		
	2 0 1		s	11 283 139 350				
	2 1 0		p	1 168 831 265 625				
	1 1 1		s	1 525 200 985 800				
	1 2 0		p	1 168 831 265 625				
	0 2 1		s	11 283 139 350				
	0 3 0		p	425 390 625				
0 0 4	0 0 3	$B_\alpha$	s	4 194 304 000 000	8 388 608 000 000	0,042 <sub>5</sub>	0,042 <sub>5</sub>	25,53

Es ist zu bemerken, daß die in dieser Weise berechneten Lebensdauern nur für verschwindende Feldstärken streng richtig sind. Denn erstens sind die Werte der Matrizen, wie oben hervorgehoben, unter dieser Voraussetzung abgeleitet, und zweitens haben wir in (2) den  $r$ -Wert der unverschobenen Linie aus (3) statt des von der Feldstärke abhängigen  $r$ -Wertes der betreffenden Komponente eingetragen. Da zur Zeit nur für  $H_\beta$  die Veränderungen der Matrizen mit der Feldstärke bekannt sind, lassen sich in keinem Falle beide Umstände berücksichtigen und somit die Abhängigkeit der Lebensdauern der Anfangszustände von der Feldstärke berechnen. Wir können aber ganz allgemein vorhersagen, daß zwar für verschwindende Feldstärken die Lebensdauern symmetrischer Niveaus gleich sein müssen, daß aber für endliche Feldstärken dies im allgemeinen nicht zu erwarten ist.

Da bekanntlich einer kleineren Lebensdauer eine breitere Linie entspricht und umgekehrt, müssen wir verschiedene Halbwertsbreiten für die verschiedenen Komponenten erwarten. Insbesondere dürften bei den Komponenten, welche Übergängen entsprechen die von den äußersten Teilniveaus ausgehen, die Halbwertsbreiten bei hohen Feldstärken stark beeinflußt sein. Falls wir annehmen können, daß die Veränderungen der Matrixwerte von geringerem Einfluß auf die Lebensdauer sind als die Veränderungen der Frequenz, so können wir folgern, daß im allgemeinen die violettverschobenen Komponenten größere Halbwertsbreiten als die entsprechenden rotverschobenen besitzen müssen und daß dies besonders bei den äußersten Komponenten ausgeprägt sein muß. Überwiegt dagegen der Einfluß der veränderten Matrixwerte, so müssen je nach der Richtung dieser Veränderungen die violettverschobenen Komponenten breiter oder schmaler als die rotverschobenen sein. Wahrscheinlich liegt hierin die Ursache für eine Beobachtung, die Gebauer und Rausch von Traubenberg beschrieben haben<sup>1)</sup>. Die beiden Forscher haben gezeigt, daß die rotverschobenen Komponenten von  $H_\gamma$  in höheren Feldern breiter ausfallen als die violettverschobenen Komponenten. Beim Vergleich der Halbwertsbreiten der  $p$ -Komponenten  $+18$  und  $-18$  von  $H_\gamma$  fanden sie, daß mit wachsender Feldstärke die Halbwertsbreite der rotverschobenen  $-18$ -Komponente immer größer wurde, während sich die Halbwertsbreite der violettverschobenen  $+18$ -Komponente nahezu unabhängig von der Feldstärke erwies.

<sup>1)</sup> R. Gebauer u. H. Rausch von Traubenberg, ZS. f. Phys. **71**, 291, 1931.

Tabelle 2.

„Statische“ und „dynamische“ Intensitäten.

Linie	Po- lari- sation	An- fangs- zustand $n_1 \ n_2 \ m$	End- zustand $n_1' \ n_2' \ m'$	$N$	„Statische Intensitäten“ $A \begin{smallmatrix} n_1 & n_2 & m \\ n_1' & n_2' & m' \end{smallmatrix}$	„Dynamische Intensitäten“ $T \cdot A \begin{smallmatrix} n_1 & n_2 & m \\ n_1' & n_2' & m' \end{smallmatrix}$	$\frac{\sum s}{\sum p}$ der „dyna- mischen Intensitäten“
$L_\alpha$	$p$	1 0 0	0 0 0	2	1	0,32	0,500
	$s$	0 0 1	0 0 0	0	2	0,32	
$L_\beta$	$p \left\{ \begin{array}{l} 2 \ 0 \ 0 \\ 1 \ 1 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,86 \\ 0 \end{array} \right.$	0,847	
	$s$	1 0 1	0 0 0	3	2		1,57
$L_\gamma$	$p \left\{ \begin{array}{l} 3 \ 0 \ 0 \\ 2 \ 1 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12 \\ 4 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9 \\ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,95 \\ 5,46 \end{array} \right.$	0,964	
	$s \left\{ \begin{array}{l} 2 \ 0 \ 1 \\ 1 \ 1 \ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \\ 8 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 14,67 \\ 19,66 \end{array} \right.$		
$L_\delta$	$p \left\{ \begin{array}{l} 4 \ 0 \ 0 \\ 3 \ 1 \ 0 \\ 2 \ 2 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20 \\ 10 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \\ 2 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 36,25 \\ 20,85 \\ 0 \end{array} \right.$	1,037	
	$s \left\{ \begin{array}{l} 3 \ 0 \ 1 \\ 2 \ 1 \ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15 \\ 5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 23,57 \\ 35,63 \end{array} \right.$		
$H_\alpha$	$p \left\{ \begin{array}{l} 2 \ 0 \ 0 \\ 2 \ 0 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 1 \\ 1 \ 1 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 1 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \\ 1 \ 0 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \\ 4 \\ 3 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1681 \\ 2304 \\ 729 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9 \\ 1561,6 \\ 1813,2 \\ 1616,2 \end{array} \right.$	1,222	
	$s \left\{ \begin{array}{l} 2 \ 0 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 1 \\ 1 \ 0 \ 1 \\ 1 \ 1 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 0 \ 1 \\ 0 \ 1 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6 \\ 5 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18 \\ 16 \\ 1936 \\ 882 \\ 4608 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,7 \\ 12,6 \\ 1523,6 \\ 1955,4 \\ 7142,4 \end{array} \right.$		
$H_\beta$	$p \left\{ \begin{array}{l} 3 \ 0 \ 0 \\ 3 \ 0 \ 0 \\ 2 \ 0 \ 1 \\ 2 \ 1 \ 0 \\ 2 \ 1 \ 0 \\ 1 \ 1 \ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 1 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \\ 0 \ 1 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 14 \\ 10 \\ 8 \\ 6 \\ 2 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 361 \\ 384 \\ 81 \\ 9 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,2 \\ 798,5 \\ 938,9 \\ 442,6 \\ 49,2 \\ 0 \end{array} \right.$	1,422	
	$s \left\{ \begin{array}{l} 3 \ 0 \ 0 \\ 2 \ 0 \ 1 \\ 2 \ 0 \ 1 \\ 2 \ 1 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 2 \\ 1 \ 1 \ 1 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \ 0 \ 1 \\ 0 \ 1 \ 0 \\ 1 \ 0 \ 0 \\ 0 \ 0 \ 1 \\ 0 \ 0 \ 1 \\ 1 \ 0 \ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 12 \\ 10 \\ 6 \\ 4 \\ 4 \\ 2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 \\ 6 \\ 294 \\ 72 \\ 384 \\ 72 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,7 \\ 14,7 \\ 718,8 \\ 393,4 \\ 1855,1 \\ 176,9 \end{array} \right.$		

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Tabelle 1.

Linie	Po- lari- sation	An- fangs- zustand $n_1 n_2 m$	End- zustand $n'_1 n'_2 m'$	N	„Statische Intensitäten“ $A \begin{smallmatrix} n_1 n_2 m \\ n'_1 n'_2 m' \end{smallmatrix}$	„Dynamische Intensitäten“ $T \cdot A \begin{smallmatrix} n_1 n_2 m \\ n'_1 n'_2 m' \end{smallmatrix}$	$\frac{\sum s}{\sum p}$ der „dyna- mischen Intensitäten“
$H_\gamma$	p	4 0 0	0 1 0	22	729	3,3	1,493
		4 0 0	1 0 0	18	131 769	593,2	
		3 0 1	0 0 1	15	115 200	678,9	
		3 1 0	0 1 0	12	16 641	173,5	
		3 1 0	1 0 0	8	1 521	15,9	
		2 1 1	0 0 1	5	19 200	114,0	
		2 2 0	1 0 0	2	15 625	243,0	
	s	4 0 0	0 0 1	20	4 050	18,2	
		3 0 1	0 1 0	17	2 592	15,3	
		3 0 1	1 0 0	13	83 232	490,5	
		2 0 2	0 0 1	10	76 800	897,2	
		3 1 0	0 0 1	10	11 250	117,3	
		2 1 1	0 1 0	7	5 808	34,4	
		2 1 1	1 0 0	3	46 128	273,8	
		1 1 2	0 0 1	0	115 200	1345,8	
		2 2 0	0 0 1	0	26 450	411,4	
$P_\alpha$	p	3 0 0	0 2 0	18	1	$2 \cdot 10^{-6}$	1,456
		3 0 0	1 1 0	12	18 225	$4 \cdot 10^{-2}$	
		2 0 1	0 1 1	11	27 648	$7 \cdot 10^{-2}$	
		2 1 0	0 2 0	10	10 201	$6 \cdot 10^{-2}$	
		3 0 0	2 0 0	6	30 129 121	66,5	
		2 0 1	1 0 1	5	51 121 152	125,0	
		1 0 2	0 0 2	4	31 850 496	153,9	
		2 1 0	1 1 0	4	20 820 969	113,8	
		1 1 1	1 0 1	3	24 920 064	61,2	
		2 1 0	2 0 0	2	7 166 329	39,2	
	s	3 0 0	0 1 1	15	64	$10^{-4}$	
		2 0 1	0 2 0	14	54	$10^{-4}$	
		3 0 0	1 0 1	9	322 624	0,7	
		2 0 1	1 1 0	8	337 014	0,8	
		2 0 1	0 0 2	8	221 184	0,5	
		1 0 2	0 1 1	7	248 832	1,2	
		2 1 0	0 1 1	7	222 784	1,2	
		1 1 1	2 0 0	6	159 048	0,4	
		2 0 1	2 0 0	2	24 458 166	59,8	
		1 0 2	1 0 1	1	55 987 200	270,5	
		2 1 0	1 0 1	1	15 555 136	85,0	
		0 0 3	0 0 2	0	95 551 488	692,4	
		1 1 1	1 1 0	0	34 179 912	84,0	
		1 1 1	0 0 2	0	7 372 800	18,1	



Tabelle 2 (Fortsetzung).

Linie	Po- lari- sation	An- fangs- zustand $n_1 n_2 m$	End- zustand $n_1' n_2' m'$	N	„Statische Intensitäten“ $A \begin{smallmatrix} n_1 n_2 m \\ n_1' n_2' m' \end{smallmatrix}$	„Dynamische Intensitäten“ $T \cdot A \begin{smallmatrix} n_1 n_2 m \\ n_1' n_2' m' \end{smallmatrix}$	$\frac{\sum s}{\sum p}$ der „dyna- mischen Intensitäten“
$P_\beta$	p	4 0 0	0 2 0	26	1	$5 \cdot 10^{-5}$	1,571
		4 0 0	1 1 0	20	2 196	0,1	
		3 0 1	0 1 1	18	3 600	0,2	
		3 1 0	0 2 0	16	1 024	0,1	
		4 0 0	2 0 0	14	885 481	39,9	
		3 0 1	1 0 1	12	1 299 600	76,6	
		2 0 2	0 0 2	10	607 500	71,0	
		3 1 0	1 1 0	10	419 904	43,8	
		2 1 1	0 1 1	8	345 600	20,5	
		2 2 0	2 0 0	6	62 500	9,7	
		3 1 0	2 0 0	4	29 584	3,1	
		2 1 1	1 0 1	2	21 600	1,3	
	s	4 0 0	0 1 1	23	25	$10^{-3}$	
		3 0 1	0 2 0	21	18	$10^{-3}$	
		4 0 0	1 0 1	17	21 025	1,0	
		3 0 1	0 0 2	15	11 250	0,7	
		3 0 1	1 1 0	15	20 808	1,2	
		2 0 2	0 1 1	13	12 150	1,4	
		3 1 0	0 1 1	13	10 000	1,0	
		2 1 1	0 2 0	11	5 292	0,3	
		3 0 1	2 0 0	9	589 698	34,8	
		2 0 2	1 0 1	7	984 150	115,0	
		3 1 0	1 0 1	7	250 000	26,1	
		1 0 3	0 0 2	5	911 250	160,4	
		2 1 1	1 1 0	5	363 312	21,6	
		2 1 1	0 0 2	5	67 500	4,0	
		1 1 2	1 0 1	3	291 600	34,1	
$B_\alpha$	p	2 2 0	1 0 1	3	84 100	13,1	
		2 1 1	2 0 0	1	57 132	3,4	
		4 0 0	0 3 0	32	1	$5 \cdot 10^{-12}$	
		4 0 0	1 2 0	24	95 481	$4 \cdot 10^{-7}$	
		3 0 1	0 2 1	23	153 600	$9 \cdot 10^{-7}$	
		3 1 0	0 3 0	22	61 009	$6 \cdot 10^{-7}$	
		4 0 0	2 1 0	16	1 195 845 561	$5 \cdot 10^{-3}$	
		3 0 1	1 1 1	15	2 661 580 800	$2 \cdot 10^{-2}$	
		2 0 2	0 1 2	14	1 474 560 000	$2 \cdot 10^{-2}$	
		3 1 0	1 2 0	14	1 456 414 569	$2 \cdot 10^{-2}$	
		2 1 1	0 2 1	13	1 587 225 600	$9 \cdot 10^{-3}$	
		2 2 0	0 3 0	12	425 390 625	$7 \cdot 10^{-3}$	
		4 0 0	3 0 0	8	2 431 506 930 241	10,9	
		3 0 1	2 0 1	7	4 430 997 657 600	26,1	
		2 0 2	1 0 2	6	3 540 418 560 000	41,4	
		3 1 0	2 1 0	6	1 969 607 344 329	20,5	
		1 0 3	0 0 3	5	2 097 152 000 000	36,9	
		2 1 1	1 1 1	5	3 071 460 560 800	18,2	
		1 1 2	0 1 2	4	1 775 616 000 000	20,7	
		2 2 0	1 2 0	4	1 168 831 265 625	18,2	
		2 1 1	2 0 1	3	1 319 373 849 600	7,8	
		3 1 0	3 0 0	2	363 588 498 289	3,8	

Tabelle 1.

End- zustand $n_1' n_2' m'$	Art des Über- gang
0 0 0	$L_\alpha$
0 0 0	$L_\alpha$
0 0 0	$L_\beta$
1 0 0	$H_\alpha$
0 0 1	
0 1 0	
0 0 0	$L_\gamma$
1 0 0	$H_\alpha$
0 0 1	
0 1 0	
0 0 0	$L_\delta$
1 0 0	$H_\alpha$
0 0 1	
0 1 0	
0 0 1	$H$
0 0 0	$L$
1 0 0	$H$
0 0 1	
0 1 0	
2 0 0	
1 0 1	$P$
1 1 0	
0 1 1	
0 2 0	
0 0 0	$I$
1 0 0	$H$
0 0 1	
0 1 0	
2 0 0	
1 0 1	$I$
1 1 0	
0 0 2	
0 1 1	
0 2 0	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Linie	Polari- sation	An- fangs- zustand $n_1 n_2 m$	End- zustand $n_1' n_2' m'$	$N$	„Statische Intensitäten“ $A \frac{n_1 n_2 m}{n_1' n_2' m'}$	„Dynamische Intensitäten“ $T \cdot A \frac{n_1 n_2 m}{n_1' n_2' m'}$	$\frac{\sum s}{\sum p}$ der „dyna- mischen Intensitäten“
$B_\alpha$	$s$	4 0 0	0 2 1	28	150	$7 \cdot 10^{-10}$	1,885
		3 0 1	0 3 0	27	128	$8 \cdot 10^{-10}$	
		4 0 0	1 1 1	20	5 056 200	$2 \cdot 10^{-5}$	
		3 0 1	1 2 0	19	6 139 008	$4 \cdot 10^{-5}$	
		3 0 1	0 1 2	19	3 840 000	$2 \cdot 10^{-5}$	
		2 0 2	0 2 1	18	3 686 400	$4 \cdot 10^{-5}$	
		3 1 0	0 2 1	18	4 593 750	$5 \cdot 10^{-5}$	
		2 1 1	0 3 0	17	2 718 912	$2 \cdot 10^{-5}$	
		4 0 0	2 0 1	12	23 366 304 150	0,1	
		3 0 1	2 1 0	11	25 307 100 288	0,2	
		3 0 1	1 0 2	11	23 965 440 000	0,1	
		2 0 2	1 1 1	10	23 401 267 200	0,3	
		2 0 2	0 0 3	10	12 288 000 000	0,1	
		3 1 0	1 1 1	10	25 380 045 000	0,3	
		1 0 3	0 1 2	9	15 728 640 000	0,3	
		2 1 1	1 2 0	9	22 983 452 352	0,1	
		2 1 1	0 1 2	9	12 723 840 000	0,1	
		1 1 2	0 2 1	8	15 144 345 600	0,2	
		2 2 0	0 2 1	8	11 283 139 350	0,2	
		2 1 1	3 0 0	7	7 287 920 832	$4 \cdot 10^{-2}$	
		3 0 1	3 0 0	3	1 525 207 971 968	9,0	
		2 0 2	2 0 1	2	3 404 467 814 400	39,8	
		3 1 0	2 0 1	2	1 111 852 353 750	11,6	
		2 1 1	2 1 0	1	2 421 324 556 992	14,4	
		2 1 1	1 0 2	1	717 747 840 000	4,3	
		1 0 3	1 0 2	1	5 678 039 040 000	100,0	
		0 0 4	0 0 3	0	8 388 608 000 000	197,4	
		1 1 2	1 1 1	0	3 939 736 780 800	46,0	
		1 1 2	0 0 3	0	346 112 000 000	4,0	
		2 2 0	1 1 1	0	1 525 200 985 800	23,7	

In Tabelle 2 sind für die Komponenten der Lyman-, Balmer-, Paschen- und Brackett-Linien die Übergangswahrscheinlichkeiten und ihre Produkte mit den Lebensdauern der Anfangszustände zusammengestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeiten bedeuten nach (1) Intensitäten, für den Fall, daß sich im Zeitmittel in jedem Niveau gleich viele Atome befinden.

Diese Intensitäten sind auf kleinste ganzzahlige Werte gebracht und geben so innerhalb jeder Linie vergleichbare Relativzahlen. Die Produkte dieser Zahlen mit den Lebensdauern der Anfangszustände geben die Intensitäten für den Fall, daß pro Zeiteinheit gleich viele Atome in jeden Zustand hineingelangen, da ja in diesem Falle die Zahl der Atome in einem Zustand der Lebensdauer dieses Zustandes proportional ist.

Für das Verhältnis zwischen der Summe der  $s$ -Komponenten und der Summe der  $p$ -Komponenten einer Linie gibt die Annahme einer gleichförmigen Verteilung der Atome über die verschiedenen Zustände die Beziehung:

$$\Sigma p = \Sigma s,$$

die ja auch aus (10) gefolgert werden kann. Dies scheint jedenfalls in erster Näherung auch bei Berücksichtigung der Abhängigkeit der Matrizen von der Feldstärke der Fall zu sein. So findet Gustafson<sup>1)</sup> für das Verhältnis  $\Sigma s/\Sigma p$  bei  $H_\beta$  auch bei Feldstärken von der Größe 500 kV/cm einen von 1 sehr wenig abweichenden Wert, was damit zusammenhängt, daß die Summe der Intensitäten symmetrischer Linien in erster Näherung von der Feldstärke fast unabhängig ist. *Dagegen gibt eine ungleichförmige Verteilung der Atome über die verschiedenen Niveaus im allgemeinen*

$$\Sigma p \neq \Sigma s,$$

und speziell gilt dies für den Fall, daß die Zahl der Atome in den verschiedenen Zuständen den Lebensdauern der Zustände proportional ist, d. h. daß in jeden Zustand pro Zeiteinheit gleich viele Atome gelangen. In Tabelle 2 sind die Verhältnisse  $\Sigma s/\Sigma p$  der dynamischen Intensitäten für jede Linie berechnet. Diese Verhältnisse steigen, wenn wir von niedrigeren nach höheren Gliedern der Linienserien gehen.

Wir gehen nun zum Vergleich der theoretisch abgeleiteten Intensitäten mit den empirisch bestimmten über. Zunächst behandeln wir

*Die Lyman-Linien.* Der Stark-Effekt ist bei diesen Linien von Frerichs<sup>2)</sup> sowohl für den Fall des Quereffektes als auch für den Fall des Längseffektes untersucht worden. Zwar sind keine Intensitätsmessungen ausgeführt, da die Linien in dem schwer zugänglichen kurzwelligen Teil des ultravioletten Spektralgebietes liegen, aber Frerichs gibt Schätzungen der Intensitäten an. Besonders für die erste Linie der Serie,  $L_\alpha$ , dürften die Schätzungen der Intensitäten ziemlich genau sein, da die Schwärzungen der drei Linien, in die  $L_\alpha$  im Quereffekt aufgespaltet wird, gleich groß sind. Bei den Aufnahmen wurde ein mit einem Konkavgitter ausgerüsteter Vakuumspektrograph verwendet. Es liegt wohl kein Grund vor, bei einem solchen Spektrographen eine ungleiche Schwächung der  $p$ - und der  $s$ -Intensität vorauszusetzen. Auch dürfte der Druck im Feldraum vor dem Spektrographenspalt so klein sein, daß keine merkliche Selbstabsorption im Kanalstrahl möglich ist. Wir können deshalb annehmen, daß die beobachteten Intensitätsverhältnisse reell und den wahren Intensitätsverhältnissen gleich sind. Die beiden äußeren Komponenten sind  $p$ -Komponenten,

<sup>1)</sup> T. Gustafson, l. c. — <sup>2)</sup> R. Frerichs, Ann. d. Phys. 19, 1, 1934.

während die mittlere, unverschobene Komponente  $s$ -Polarisation besitzt; somit geben die Experimente für die totale  $p$ -Intensität den doppelten Betrag der  $s$ -Intensität. Dieses Ergebnis ist mit einer gleichförmigen Verteilung der Atome über die drei Anfangszustände unvereinbar, da ja für diese Verteilung  $\Sigma s = \Sigma p$  ist. Die experimentell bestimmten Intensitäten stimmen dagegen nach Tabelle 2 mit denjenigen überein, die unter der Annahme abgeleitet sind, daß pro Zeiteinheit gleich viele Atome in jedes Anfangsniveau gelangen. In diesem Falle ist  $\Sigma s / \Sigma p = 0,5$ . Dies ist nicht zu verwundern, wenn wir bedenken, daß bei der verwendeten Anordnung der Druck im Feldraum sehr klein sein muß. Wir müssen deshalb das Leuchten als „Abklingleuchten“ charakterisieren. Wir finden somit, daß die Beobachtungen von Frerichs in guter Übereinstimmung mit der Theorie stehen, falls angenommen wird, daß beim Abklingleuchten die Zahl der Atome in den Anfangszuständen den Lebensdauern dieser Zustände proportional ist.

Tabelle 3. Intensitäten der Lyman-Linien.

Linie	Polarisation	N	Theoretische Intensitäten Gesamtintensität = 100		Geschätzte Intensitäten von Frerichs Gesamtintensität = 100
			Statische Intensitäten	Dynamische Intensitäten	
$L_{\alpha}$	$p$	2	25	33	33
	$s$	0	50	33	33
$L_{\beta}$	$p$	6	25	27	25 (22)
	$s$	3	25	23	25 (28)
$L_{\gamma}$	$p$	12	22,5	20	27
	$p$	4	2,5	6	—
	$s$	8	15	15	13
	$s$	0	20	20	20

Bei  $L_{\alpha}$  liegen die Verhältnisse besonders günstig für einen Vergleich zwischen Experiment und Theorie. Leider sind  $L_{\beta}$  und  $L_{\gamma}$  zu diesem Zweck weniger geeignet.  $L_{\beta}$  wird in 2  $s$ - und 2  $p$ -Komponenten aufgespalten, die bei Annahme gleichförmiger Verteilung gleich intensiv sein müssen. Bei einer Verteilung nach den Lebensdauern der Anfangszustände sollte man erwarten, daß die  $p$ -Komponenten ein wenig stärker (im Verhältnis 1 : 0,85) als die  $s$ -Komponenten seien. Frerichs schätzt die Intensitäten auf einer Platte gleich groß; auf einer anderen Platte findet er die  $s$ -Komponenten ein wenig stärker als die  $p$ -Komponenten (im Verhältnis 1 : 0,8). Die Intensitätsunterschiede sind aber in Hinsicht auf die geringe Schätzungsgenauigkeit so klein, daß wir von einer Diskrepanz wohl kaum reden können.



Bei  $L_\gamma$  ist der Unterschied in der theoretischen Intensitätsverteilung bei den beiden verschiedenen Anregungsarten noch kleiner. Die geschätzten Intensitäten stimmen in beiden Fällen etwa gleich gut mit den theoretischen überein (siehe Tabelle 3). — Wir behandeln nun

*Die Balmer-Linien.* Für  $H_\alpha$  liegen gute Intensitätsmessungen von Mark und Wierl<sup>1)</sup> vor. Sie sind ausgeführt teils beim „Druckleuchten“, wobei die atomaren Wasserstoffkanalstrahlen in einem Wasserstoff-Stickstoffgemisch von 2 bis  $3 \cdot 10^{-2}$  mm Hg-Druck verliefen, teils beim „Abkingleuchten“, bei dem die Kanalstrahlen in einen Feldraum eintreten, in dem ein möglichst hohes Vakuum ( $10^{-4}$  mm Hg) aufrechterhalten wurde. Die Photogramme zeigen die Komponenten beim Druckleuchten recht gut getrennt, während beim Abkingleuchten die Trennung etwas schlechter ist. Wir wenden uns zunächst der Frage nach dem Verhältnis zwischen gesamter  $s$ - und gesamter  $p$ -Intensität zu. Zwar haben Mark und Wierl dieses Verhältnis nicht direkt messen können, da sie nicht wußten, in welchem Betrag der verwendete Spektrograph die  $s$ - und  $p$ -Intensität abschwächte, aber sie konnten das Verhältnis zwischen  $\Sigma s / \Sigma p$  beim Druckleuchten und beim Abkingleuchten bestimmen, was dadurch erleichtert wurde, daß für  $H_\alpha$  alle  $s$ - und  $p$ -Komponenten getrennt liegen. Die Autoren fanden

$$\frac{\left(\frac{\Sigma s}{\Sigma p}\right)_{\text{Abkingleuchten}}}{\left(\frac{\Sigma s}{\Sigma p}\right)_{\text{Druckleuchten}}} = 1,20.$$

Ist nun im Druckleuchten die Verteilung der Atome gleichmäßig, so ist

$$\left(\frac{\Sigma s}{\Sigma p}\right)_{\text{Druckleuchten}} = 1,$$

ist ferner im Abkingleuchten die Verteilung der Lebensdauern den Anfangszuständen proportional, so wird nach Tabelle 2

$$\left(\frac{\Sigma s}{\Sigma p}\right)_{\text{Abkingleuchten}} = 1,22,$$

was in guter Übereinstimmung mit der angeführten Messung von Mark und Wierl steht.

Was die relativen Intensitäten der einzelnen Komponenten von  $H_\alpha$  betrifft, so lassen sich, wie schon von Bethe betont worden ist, die experimentell bestimmten Intensitätsverhältnisse unter der erwähnten Annahme über die Verteilung der Zahl der Atome beim Druckleuchten bzw. beim

<sup>1)</sup> H. Mark u. R. Wierl, l. c.

Abklingleuchten gut deuten. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, ist die Übereinstimmung im Falle des Druckleuchtens ganz befriedigend. Beim Abklingleuchten ist die Übereinstimmung etwas schlechter, was auf die in diesem Falle mangelnde Auflösung der Linienkomponente zurückgeführt werden kann. Die größte Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment findet man für das Intensitätsverhältnis zwischen den  $s$ -Komponenten  $s_0$  und  $s_1$ . Nach der Theorie soll die unverschobene Komponente etwa sechsmal stärker als die  $s_1$ -Komponente sein, während die Messungen für das Verhältnis  $s_0/s_1$  kaum den Wert 3 ergeben haben. Dies ist aber nicht zu verwundern, da, wie das Photogramm zeigt, die von der starken unverschobenen Komponente herrührende Schwärzung sich über die beiden schwachen nebenliegenden Linien lagert. Ein so starker Intensitätsunterschied muß gegen diesen Effekt sehr empfindlich sein. Zur völligen Klärung dieser Frage sind jedoch weitere Versuche nötig. Abgesehen von dieser Unstimmigkeit, die somit nicht reell zu sein braucht, läßt sich im allgemeinen behaupten, daß die beobachteten Intensitäten mit den theoretischen, sowohl was die Gesamtintensität als auch die Einzelintensitäten anlangt, übereinstimmen.

Tabelle 4. Intensitäten von  $H_\alpha$ .

Linie	Polarisation	N	Theoretische Intensitäten $\Sigma p = 100; \Sigma s = 100$		Gemessene Intensitäten von Mark und Wierl $\Sigma p = 100; \Sigma s = 100$	
			Statische Intensitäten	Dynamische Intensitäten	Bewegtes Stoßleuchten	Abkling- leuchten
$H_\alpha$	p	4	17,8	15,6	18,2	17,1
		3	24,4	18,2	24,0	18,4
		2	7,7	16,2	7,8	14,4
	s	6	0,2	0,1	—	—
		5	0,2	0,1	—	—
		1	20,5	12,5	21,6	21,7
		0	58,2	74,6	56,7	56,5
	p	4	17,8	15,6	18,2	17,1
		3	24,4	18,2	24,0	18,4
		2	7,7	16,2	7,8	14,4

Die Intensitätsverhältnisse der Stark-Effekt-Komponenten von  $H_\alpha$  sind mehrmals untersucht worden. Mark und Wierl<sup>1)</sup> haben, nach den mitgeteilten Spektrogrammen zu beurteilen, für die  $s$ -Komponenten gute Trennung erhalten, während für die  $p$ -Komponenten die Trennung weniger befriedigend war. Einwandfrei scheinen auch die Messungen von Thornton<sup>2)</sup> zu sein. Keiner von diesen Autoren hat das Verhältnis zwischen gesamter  $s$ - und gesamter  $p$ -Intensität gemessen. Um dieses Verhältnis zu bestimmen, ist der Verfasser in folgender Weise vorgegangen. Zunächst

<sup>1)</sup> H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **53**, 526, 1929. — <sup>2)</sup> R. L. Thornton, Proc. Roy. Soc. London (A) **150**, 259, 1935.

wurde die Linie bei einer bestimmten Feldstärke in einem Spektrographen ohne Verwendung eines Polarisators aufgenommen. Dann wurde ein Polarisator vor dem Spektrographenspalt angebracht und so eingestellt, daß z. B. nur die  $s$ -Intensität in den Spektrographen gelangte. Schwärzungsmarken für die Intensitätsmessung wurden in gewöhnlicher Weise aufgenommen. Über Einzelheiten der Experimente siehe „I“. Die Intensitäten der Linienkomponenten wurden teils ohne, teils mit dem Polarisator gemessen. Außerdem war es nötig, das durch den Spektrographen bedingte Schwächungsverhältnis von  $p$ -Intensität zu  $s$ -Intensität zu kennen. Dieses Verhältnis wurde mittels einer photoelektrischen Zelle bestimmt, die an dem Plattenhalter angebracht und mit einem Galvanometer verbunden war. Als Lichtquelle diente eine Wolframbandlampe. Vor dem Spalt des Spektrographen befand sich der Polarisator. Die Galvanometerauslässe wurden sowohl für die Schwingungsrichtung parallel wie senkrecht zum Spektrographenspalt gemessen. Es ergab sich, daß das Licht, dessen Schwingungsrichtung dem Spalt parallel ist, eine 1,90mal größere Schwächung erleidet als Licht, das senkrecht dazu schwingt. Das Schwächungsverhältnis war innerhalb des untersuchten Wellenlängenbereichs (5100 bis 4400 Å) von der Wellenlänge unabhängig. Aus der Aufnahme mit Polarisator wurden die Intensitäten der  $s$ -Komponenten  $\pm 2$ ,  $\pm 4$  und  $\pm 6$  in einer willkürlichen Skala gemessen. Die Aufnahme ohne Polarisator lieferte die Intensitäten der  $p$ -Komponenten  $\pm 8$  und  $\pm 10$ , ferner für die  $\pm 6$ -Komponenten die Summe der  $p$ -Intensität und des Bruchteils  $1/1,90$  der  $s$ -Intensität in einer anderen Skala. Die letztgenannte Aufnahme ergab auch die Verknüpfung zwischen den beiden Skalen, indem aus dieser bei bekanntem Schwächungsverhältnis des Spektrographen das wahre Intensitätsverhältnis  $\frac{s-4}{p-8}$  oder  $\frac{s+4}{p+8}$  bestimmt werden konnte, da die 4-Komponenten nur in  $s$ -, die 8-Komponenten nur in  $p$ -Polarisation vorkommen. In dieser Weise wurde das Verhältnis  $\Sigma s / \Sigma p$  für  $^2H$  gemessen, sowohl im Druckleuchten, als auch im ruhenden Stoßleuchten. Im Druckleuchten wurde mit verhältnismäßig hohem Druck und mit reinem Deuterium gearbeitet; die Entladungsspannung betrug nur 4 kV bei einer Stromstärke von 30 mA. Für  $\Sigma s / \Sigma p$  ergab sich bei einer Feldstärke von 410 kV/cm der Wert 1,04. Beim ruhenden Stoßleuchten wurde die Anregung der ruhenden Wasserstoffatome durch Stöße von Neonatomen erbracht. Bei 7 kV Entladungsspannung und 20 mA Stromstärke wurde bei 250 kV/cm  $\Sigma s / \Sigma p = 0,67$  erhalten. Da sich die Einzelfehler bei der Summierung der Intensitäten addieren, dürften diese Intensitätsverhältnisse nur bis auf 5 bis 6% genau

sein. Es ist zunächst überraschend, daß im Druckleuchten  $\Sigma s / \Sigma p > 1$  ist, während wir für dieses Verhältnis den Wert 1 erwarten sollten. Der Unterschied kann wohl als Messungsfehler gedeutet werden, kann aber auch reell sein. Denn bedenken wir, daß das Druckleuchten hauptsächlich als bewegtes Stoßleuchten angesehen werden muß, bei dem die rasch bewegten Atome oder Ionen durch Stöße mit ruhenden Molekülen oder Elektronen in angeregte Zustände gebracht werden, die wegen der fortlaufenden Zusammenstöße mit ruhenden Korpuskeln bald zerstört werden, so leuchtet ein, daß die den Störungen am meisten ausgesetzten Stark-Effekt-Niveaus eine geringere Wahrscheinlichkeit besitzen müssen. Von vornherein ist anzunehmen, daß die äußeren Stark-Effekt-Niveaus stärker gestört sind als die inneren. Einen experimentellen Beweis dafür hat zuerst Lunelund<sup>1)</sup> geliefert, indem er zeigte, daß bei Übereinstimmung von Kanalstrahlrichtung und Feldrichtung die Intensitätsverhältnisse zwischen symmetrisch liegenden langwelligen und kurzwelligen Komponenten mit zunehmendem Abstand der Anfangsniveaus vom ungestörten Niveau von etwa 1 an beträchtlich wachsen. Die Abweichung von 1 kann dabei als Maß der Störung der betreffenden Anfangszustände angesehen werden. Wir können somit folgern, daß beim Druckleuchten die Wahrscheinlichkeit der Stark-Effekt-Niveaus mit wachsendem Abstand vom unverschobenen Niveau abnimmt. Da die stärksten  $p$ -Komponenten von den äußersten Niveaus, die stärksten  $s$ -Komponenten von den innersten Niveaus ausgehen, folgt hieraus, daß  $\Sigma s > \Sigma p$

Tabelle 5. Intensitäten von  $H_{\beta}$ .

Linie	Polarisation	N	Theoretische Intensitäten		Gemessene Intensitäten im bewegten Stoßleuchten		
			$\Sigma p = 100; \Sigma s = 100$		$\Sigma p = 100; \Sigma s = 100$		
			Statische Intensitäten	Dynamische Intensitäten	Mark und Wierl Entladungsspannung 25 kV; Druck $2-3 \cdot 10^{-2}$ mm	Thornton Entladungsspannung 16 kV; Druck $2 \cdot 10^{-2}$ mm	Thornton Entladungsspannung 12 kV Druck 0,5 mm
$H_{\beta}$	$p$	10	21,6	17,9	21,9	22,3	21,4
		8	23,0	21,0	24,1	23,7	24,6
		6	4,8	9,9	$c : a \ 4 \ *)$	$c : a \ 4 \ *)$	$c : a \ 4 \ *)$
		2	0,5	1,1	—	—	—
	$s$	12	0,5	0,3	—	—	—
		10	0,4	0,2	—	—	—
		6	17,6	11,3	20,7	20,3	19,1
		4	27,3	35,4	26,4	26,7	27,9
		2	4,3	2,8	$c : a \ 3 \ *)$	$c : a \ 3 \ *)$	$c : a \ 3 \ *)$
	$F$	2	0,0	0,0	—	—	—
		1	0,0	0,0	—	—	—
		0	0,0	0,0	—	—	—
		0	0,0	0,0	—	—	—

\*) Schätzung aus Photogramm.

1) H. Lunelund, Ann. d. Phys. **45**, 517, 1914.



sein muß. Diese durch die Zusammenstöße bedingte Verschiedenheiten in der Besetzung der Zustände beim Druckleuchten dürften bei den höheren Gliedern der Linienserie noch mehr ausgeprägt sein, während der Einfluß am  $H_\alpha$  geringer sein muß.

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Intensitätsmessungen der Linienkomponenten von  $H_p$ , die von Mark und Wierl und von Thornton beim Druckleuchten erhalten wurden, zusammengestellt. Thorntons Messungen sind bei einer Feldstärke von etwa 100 kV/cm ausgeführt, während die von Mark und Wierl angegebenen Intensitäten Mittelwerte zu sein scheinen, die aus Messungen bei verschiedenen Feldstärken zwischen etwa 100 und 240 kV/cm erhalten wurden. Wir können die Ergebnisse mit den Schrödingerschen Intensitäten vergleichen, da die wahren theoretischen Intensitäten bei diesen verhältnismäßig kleinen elektrischen Feldstärken von den Schrödingerschen nur wenig abweichen. Mark und Wierl fanden für die  $p$ -Komponenten ziemlich gute Übereinstimmung mit der Theorie, während für die  $s$ -Komponenten das experimentell bestimmte Verhältnis  $s \frac{4}{6}$  kleiner als das theoretische Verhältnis war. Dies können wir in folgender Weise deuten. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, haben die Zustände (210) und (102) mittlere Lebensdauern, die etwa doppelt so groß sind als die mittlere Lebensdauer des Zustandes (201). Da die Lichtemission des Druckleuchtens hauptsächlich den rasch bewegten Kanalstrahlatoemen zuzuschreiben ist, so besitzen die Atomzustände mit größeren mittleren Lebensdauern eine kleinere Wahrscheinlichkeit, Licht zu emittieren, ehe sie durch Zusammenstöße mit ruhenden Korpuskeln vernichtet werden. Somit verursachen die Zusammenstöße eine größere Verminderung der Wahrscheinlichkeit der Übergänge von den Zuständen (210) und (102), die die Anfangszustände der  $s$  4-Komponenten sind, als für die Übergänge vom Zustand (201), von dem die  $s$  6-Komponente ausgeht. Wir haben folglich für das Verhältnis  $s \frac{4}{6}$  in Übereinstimmung mit der Erfahrung einen kleineren Wert als den theoretischen zu erwarten. Thornton findet mit zunehmendem Druck eine Zunahme sowohl des Verhältnisses  $s \frac{4}{6}$  wie des Verhältnisses  $p \frac{8}{15}$ . Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß die äußeren Zustände leichter als die inneren ohne Lichtemission vernichtet werden, eine Erscheinung, die bei Druckerhöhung mehr ausgeprägt sein muß.

In Tabelle 6 sind Intensitätsmessungen des Verfassers im Druckleuchten bei einem Querfeld von der Stärke 410 kV/cm angegeben. Bei dieser verhältnismäßig hohen Feldstärke haben symmetrisch liegende Komponenten merklich verschiedene Intensitäten, weshalb diese gesondert gemessen werden müssen. Die Tabelle 6 enthält zugleich die für die betreffende



Tabelle 6. Intensitäten von  $^2H_\beta$  bei  $F = 410 \text{ kV/cm}$ .

Linie	Polarisation	N	Theoretische Intensitäten $\Sigma p = 100; \Sigma s = 100$	Gemessene Intensitäten $\Sigma p = 100; \Sigma s = 100$
			Statische Anregung	Bewegtes Stoßleuchten Entladungsspannung 4 kV; $F = 410 \text{ kV/cm}$
$H_\beta$	p	+ 10	22,1	22,2
		+ 8	23,7	24,7
		+ 6	4,6	5,1
		+ 2	0,4	—
		— 2	0,7	—
		— 6	5,0	6,0
		— 8	22,2	22,4
		— 10	21,2	19,5
	s	+ 6	18,1	18,6
		+ 4	26,1	26,1
		+ 2	3,9	4,4
		— 2	4,7	5,2
		— 4	28,4	27,9
		— 6	17,1	17,7

Feldstärke berechneten statischen Intensitäten. Die Übereinstimmung ist ziemlich gut. Wir bemerken aber, daß die gemessenen Intensitäten der innersten Komponenten durchgehend größer als die theoretischen sind. Die Erklärung dieser Tatsache haben wir wiederum ohne Zweifel darin zu suchen, daß wegen der geringeren Wahrscheinlichkeit der äußeren Stark-Effekt-Niveaus die innersten Komponenten eine verhältnismäßig größere Intensität besitzen.

Aus obigem geht hervor, daß beim Druckleuchten die experimentellen Messungsergebnisse mit den theoretischen Intensitäten unter der Annahme „natürlicher Anregung“ ziemlich gut übereinstimmen, und daß die vorhandenen Abweichungen, die durch Veränderung des Druckes oder der Kanalstrahlengeschwindigkeit vergrößert oder vermindert werden können, sich zwanglos erklären lassen. Eine hiervon bedeutend abweichende Intensitätsverteilung ergibt sich aber beim ruhenden Stoßleuchten. Mark und Wierl fanden zuerst, daß im Quersfeld für  $H_\beta p \frac{s}{10} < 1$  ist, wenn man ruhende Wasserstoffmoleküle durch stoßende Stickstoffatome oder -ionen zur Dissoziation und Anregung bringt. Diese Beobachtung konnte der Verfasser bei stoßenden Neonatomen oder -ionen bestätigen<sup>1)</sup>. Das Verhältnis scheint von den Versuchsbedingungen ziemlich stark abhängig zu sein. Mark und Wierl fanden  $p \frac{s}{10} = 0,85$ , während der Verfasser für  $p \frac{s}{10}$  Werte zwischen 0,75 und 0,90 gemessen hat. Tabelle 7 enthält eine Ausmessung der Intensitäten des gesamten Linienbildes bei der Feldstärke

<sup>1)</sup> N. Ryde, l. c.

Tabelle 7. Intensitäten von  $^2H_\beta$  bei  $F = 250$  kV/cm.

Linie	Polarisation	N	Theoretische Intensitäten $\Sigma p = 100; \Sigma s = 100$ Statische Anregung	Gemessene Intensitäten $\Sigma p = 100; \Sigma s = 100$ Ruhendes Stoßleuchten Entladungsspannung 7 kV
$H_\beta$	p	+ 10	21,9	26,0
		+ 8	23,5	19,5
		+ 6	4,7	4,7
		+ 2	0,5	—
		— 2	0,6	—
		— 6	4,9	5,8
		— 8	22,5	19,1
		— 10	21,3	24,8
	s	+ 6	18,2	19,0
		+ 4	27,0	24,7
		+ 2	4,1	6,2
		— 2	4,6	6,7
		— 4	28,4	25,0
		— 6	17,6	18,5

250 kV/cm. Für die s-Komponenten sind die Unterschiede der Intensitäten im ruhenden Stoßleuchten gegenüber diejenigen im bewegten Stoßleuchten weniger hervortretend. Unter den p-Komponenten macht sich dagegen eine kräftige Verstärkung besonders der 10-Komponenten bemerkbar. Diese Komponenten haben im Anfangszustand  $m = 0$ . Möglicherweise läßt sich die Intensitätsverteilung im ruhenden Stoßleuchten dadurch erklären, daß bei der Anregung die Zustände mit  $m = 0$  bevorzugt werden. Damit ist in Übereinstimmung, daß im ruhenden Stoßleuchten  $\Sigma p > \Sigma s$  ist (siehe oben), denn die bevorzugte Anregung muß ja zu einer Verstärkung der Intensität der p-Komponenten gegenüber derjenigen der s-Komponenten führen. — Im Abklingleuchten ist  $H_\beta$  leider nur wenig untersucht. Mark und Wierl fanden jedoch unter derartigen Verhältnissen  $p \frac{s}{10} = 0,93$ . Dieses Ergebnis ist mit der Annahme einer dynamischen Anregung unvereinbar. Zur Klärung dieser Frage sind weitere Messungen nötig.

Für  $H_\gamma$  machen sich wahrscheinlich die Abweichungen zwischen den wahren theoretischen Intensitäten und den Schrödingerschen schon bei verhältnismäßig niedrigen Feldstärken geltend. Da zur Zeit nur die Schrödingerschen Intensitäten bekannt sind, müssen wir die Besprechung der Intensitäten der  $H_\gamma$ -Komponenten auf später verschieben.

Lund, Physikalisches Institut, im November 1938.

End-  
zustand $n_1' \ n_2' \ m'$ 

## Entstehung und Struktur elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten.

Von **Werner Baumann**.

Mit 28 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1938.)

Gemeinsames Bildungsprinzip für alle Schichten. Entstehung der drei verschiedenen Arten (Ventilschichten, „dicke“ Eloxalschichten, Hochglanzschichten) je nach Fähigkeit des Elektrolytes zur Wiederauflösung des Schichtmaterials. Dieses ist  $\gamma$ -Oxyd mit Hydroxydanteil und alterungsabhängig. Die meisten Untersuchungen werden durchgeführt an dicken Eloxalschichten, die aus kompakter Grundschicht und darüber gelagerter poröser Schicht bestehen. Während der Formierung wird am verengten Porengrund eine Ionengasleitung mit induktivem Charakter ermittelt. Die Dimensionen des inneren Aufbaues werden festgestellt und Gesetze bestimmt, die sie mit Elektrolyt und Formierungsspannung verknüpfen. Eine Anschauung über das Entstehen der Oxydschichten wird vorgetragen, die eine Reihe bisher übergangener Phänomene erklärt.

Es ist bekannt, daß der Elektrolyt, in dem das Aluminium oxydiert wird, maßgebend die Art der entstehenden Schicht beeinflusst. Es können sich Ventilschichten, dicke Eloxalschichten oder Hochglanzschichten bilden. Der Elektrolyt stellt somit das trennende und zugleich das verbindende Element zwischen den einzelnen Schichtarten dar, ihm gilt daher unsere erste Aufmerksamkeit.

### I. Elektrolyt und Schicht.

Der Elektrolyt besteht aus einem Ionisator und einem Lösungsmittel. Meistens sind dies zwei Substanzen und bei der praktisch ausgeführten elektrolytischen Oxydation ist das Lösungsmittel immer Wasser. An die beiden Stoffgruppen stellen wir folgende Forderungen, damit eine Oxydbedeckung der Anode eintreten kann:

1. Das Anion des Ionisators muß ein abspaltbares Sauerstoffatom enthalten, denn das Anion — meist ein Säurerest — darf sich nicht als geschlossener Atomkomplex entladen, weil sonst ein Aluminiumsalz und nicht das Oxyd entstehen würde.

2. Das Lösungsmittel muß das Radikal zum Molekül ergänzen können, da das Radikal irgendwie gebunden werden muß, dieses aber nicht durch das Aluminium geschehen darf.

Darüber hinaus übt der Elektrolyt auf das bereits gebildete Schichtmaterial chemisch eine Rückwirkung aus. Drei Fälle sind möglich:

1. Der Elektrolyt löst das gebildete Oxyd wieder schnell und restlos auf.
2. Der Elektrolyt löst das gebildete Oxyd überhaupt nicht auf.
3. Der Elektrolyt löst das Oxyd allmählich wieder auf — ein Zwischenzustand zwischen den beiden Grenzfällen.

Entsprechend diesen drei Möglichkeiten, die unabhängig von den Bildungsvoraussetzungen sind, entstehen auch dreierlei Schichtarten, wie eingangs erwähnt. Sie sind also Modifikationen desselben Entstehungsprinzips.

#### *A. Schnell lösender Elektrolyt.*

Die Aluminiumanode überzieht sich mit Oxyd, doch wird dieses Oxyd von dem Elektrolyten ebenso schnell aufgelöst, als es entsteht. Beim Herausziehen der Anode ist auf dieser keine Schicht messend festzustellen, obwohl das Anion Sauerstoffträger war und sich nach der Entladung auch molekularisieren konnte. Ein Unterschied ist aber offenbar: Das Anodenmaterial ist auf seiner Oberfläche wesentlich glatter geworden!



Fig. 1. Glättung der Metalloberfläche.

Diese Feststellung wurde zur Grundlage der Hochglanzeloxalverfahren. Fig. 1 zeigt schematisch die Verflachung eines Grates durch Schichtbildung und Wiederablösung. Mit einer einmaligen „dicken“ Oxydation und Wiederablösung wäre dieses Ergebnis nicht zu erhalten, weil bei dieser die Poren ungleich tief sind und das Oxydmaterial selbst nicht gleichmäßig aufgelöst wird. Alle Hochglanzeloxalverfahren arbeiten mit stark lösenden, gewöhnlich heißen Elektrolyten. Zum Schutz der erhaltenen ebenen Oberfläche pflegt man auf dieser hinterher mit einem anderen Elektrolyt eine dünne beständige Schutzschicht zu erzeugen.

Bekanntlich reflektieren dünne mit Schwefelsäure formierte Schichten erheblich besser als entsprechende oxalsäureformierte Schichten. Es könnte auch dieser Effekt auf eine bessere Glättung des Grundes durch die stärker lösende Schwefelsäure zurückzuführen sein.

#### *B. Der nichtlösende Elektrolyt.*

Der Oxydfilm auf der Aluminiumanode wächst so lange, bis die Feldstärke in ihm so gering geworden ist, daß der Wachstumsmechanismus,



der eine gewisse Mindestfeldstärke erfordert, zum Stillstand gekommen ist. Es entstehen die sogenannten dünnen Oxydschichten, technisch angewendet als Sperrschichtzellen, Dielektrikum usw.

Man ist sich immer noch nicht einig, ob diese Schichten Poren haben oder nicht<sup>1)</sup>. Aus bestimmten Gründen (siehe später) neige ich der Ansicht ihrer Porenfreiheit zu, wobei gewisse Oberflächenzerstörungen durch Spuren

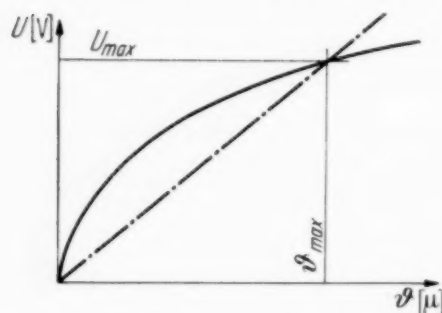


Fig. 2. Maximalspannung und Maximaldicke dünner Oxydschichten.

Dicke und die Maximalspannung. Wird diese überschritten, dann zerstören Durchschläge die gebildete Schicht. Das experimentell festgestellte Bestehen gewisser Maximalspannungen und Grenzdicken stützt die Vorstellung einer kompakten Schicht.

einer Lösung nicht als Poren zu bezeichnen sind. Diese dünnen Schichten können praktisch nicht über einige Zehntel  $\mu$  dick werden. Wie Fig. 2 zeigt, ist die Formierungsspannung begrenzt. Dieselbe steigt proportional der Schichtdicke, wogegen die Durchbruchspannung weniger als linear ansteigt. Der Schnittpunkt beider Kurven kennzeichnet die maximale

### C. Elektrolyt mit mittlerer Lösungskraft.

Der Aufbau der entstehenden Schicht ist hier wesentlich verwickelter. Bekannt ist, daß die Schicht einen porigen Charakter hat und von dem Elektrolyt, wenigstens an der Oberfläche, durch Lösung zerstört werden kann. Dann werden die allgemeinen Erkenntnisse rasch unsicher und wir müssen darum hier weitgehend das Experiment zur Klärung heranziehen. Material und Aufbau dieser Schichtart heißt das nächste Ziel der Untersuchung.

Bei der Formierung treten erhebliche Gewichtsverluste ein, die im folgenden bestimmt werden.

Aluminiumfolien bekannter Dimensionen werden vollständig durchoxydiert, die erhaltenen Oxydblättchen ausgemessen und die Ergebnisse mit jenen Werten verglichen, die bei restloser Umsetzung in  $\gamma$ -Oxyd erhalten worden wären (vgl. Tabelle 1).

Wichtig ist die Feststellung, daß das Oxydgewicht um praktisch denselben Betrag zunimmt, um den das spezifische Gewicht zunimmt, d. h.

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **68**, 158, 1931; Störmer-Schottky, ZS. f. techn. Phys. **12**, 508, 1935.



die Volumina beider müssen gleich sein. Die Volumenvergrößerung geht damit auf das Konto: Poren, deren Gesamtvolumen sich hier zu 36,5% des Schichtvolumens errechnet. Allerdings müssen noch Hydroxydgehalt und Oberflächenablösungsverlust berücksichtigt werden.

Tabelle 1.

	Proben- gewicht (Wägung)	Proben- gewicht (theor.)	Verlust	Spezi- fisches Gewicht	Molar- volumina	
Aluminium . .	0,512 g	0,512 g		2,70	20,0	} Meßwerte
Aluminiumoxyd	0,625 g	0,970 g	0,345 g	3,42	29,4	
Aluminium . .	100	100		100	100	} Relative Werte
Aluminiumoxyd	122	189	36,5 %	126	147	

a) *Bestimmung des Hydroxydgehaltes der Schicht.* Aluminiumschichtmaterial wird wiederum durch Durchoxydieren gewonnen und im elektrischen Ofen verschiedenen Glühprozessen unterworfen. Durch Mittelung aus mehreren Meßreihen ergibt sich folgender Gewichtsgang (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2.

Verhältniszahl	Vorgang
100	Ausgangsmaterial, 1 Tag an Luft gelagert.
98	Gleichstromformiertes Material, im Vakuumofen bei 90° C und 40 mm Hg-Säule mehrere Tage getrocknet.
99	Wechselstromformiertes Material, wie oben behandelt.
91 bis 93	Glühung bei 1250° C = Umwandlung in $\alpha$ -Oxyd. Krümmung und Zerspringen der Blättchen in 2 Schichten. Die dem Elektrolyt ursprünglich zugewandte Seite zieht sich stärker zusammen.
+ 2 %	Zunahme alles umgewandelten Schichtmaterials durch Lagerung an Luft.

Durch das Trocknen im Vakuumofen ist relativ wenig Wasser aus der Schicht herauszuholen, wahrscheinlich nur das locker gebundene Adsorptionswasser. Dafür spricht, daß das in  $\alpha$ -Oxyd umgewandelte Material später etwa die gleiche Menge wieder aufnimmt, ohne es chemisch binden zu können. Die Krümmung der Blättchen bei der Hochglühung zeigt, daß die Oberfläche einen erhöhten Hydroxydgehalt aufweist.

*Hauptergebnis des Glühversuches:* Der Hydroxydanteil normaler Eloxalschichten (Schwefelsäure-, Oxalsäureelektrolyt, 2 Amp./dm<sup>2</sup>, 15 bis 20° C) beträgt höchstens<sup>1)</sup> 5 bis 7%.

<sup>1)</sup> Die zur Bestimmung verwendeten durchoxydierten Schichten haben einen relativ höheren Hydroxydanteil als aufgewachsene Schichten.

b) *Bestimmung der Ablösungsverluste an der Oberfläche der Schicht.*  
 1. Weg. *Schichtabdeckung mit Lack.* Eine gleichstrom-oxalsäureformierte Schicht wird streifenweise mit beständigem Lack abgedeckt und in den Elektrolyt zurückgebracht, ohne den Strom wieder einzuschalten. Nach

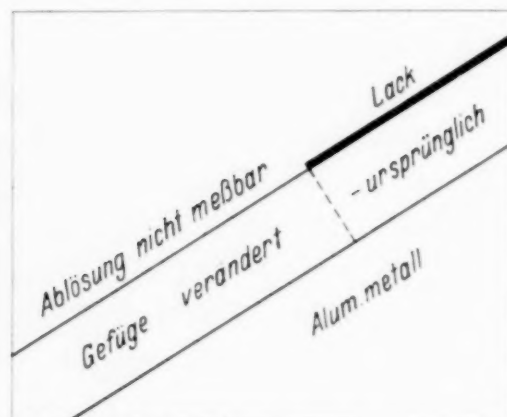


Fig. 3. Schichtablösung durch Oxalsäure 4 ‰.

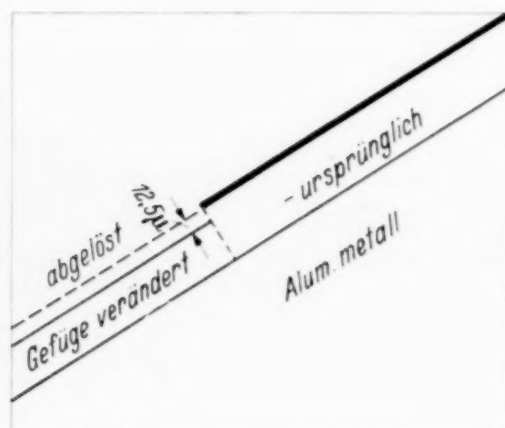


Fig. 4. Schichtablösung durch Schwefelsäure (1,21).

bestimmter Zeit wird die Probe wieder herausgenommen und die Grenze von Abdeckung und freiliegender Schicht mikroskopisch betrachtet (vgl. Fig. 3 und 4).

#### *Ergebnisse:*

1. Die Rücklösungsgeschwindigkeiten der beiden Elektrolyten sind stark unterschiedlich.

2. Schichtmaterial und -gefüge werden durch das Verbleiben im Elektrolyt verändert. Das ursprüngliche Aufleuchten der Schicht im polarisierten Licht entfällt, was darauf hinweist, daß sich ihr kristalliner Charakter in den amorphen gewandelt hat. Auch das Verschwinden der Porenstruktur deutet auf einen Quellungs- (Hydroxydbildungs-) vorgang.

2. Weg. *Dickenzuwachs der Anode durch Formierung.* Die Aluminiumanode wird vor der Formierung mit Lack streifenweise abgedeckt. Die Oxydationsgrenze wird nach der Formierung mit dem Mikroskop betrachtet (vgl. Fig. 5 und 6).

*Ergebnisse:* Die Spitze<sup>1)</sup> des Oxydfilms zeigt die ursprüngliche Höhe der Aluminiumoberfläche. Der Dickenzuwachs ist die über diese hinausgehende Höhe des Oxydfilms. Das Verhältnis: entstandene Oxydschicht

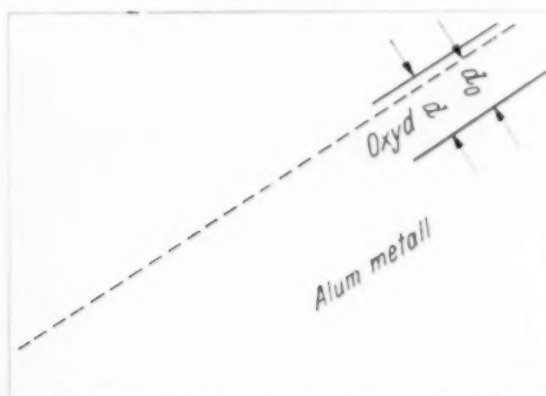


Fig. 5. Schichtgrenze bei Oxalsäure elektrolyt.

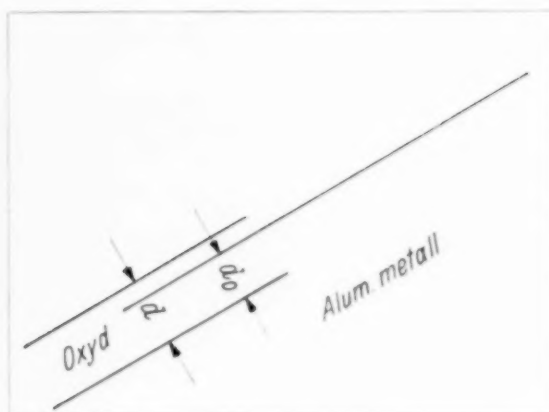


Fig. 6. Schichtgrenze bei Schwefelsäure elektrolyt.

zu verbrauchter Aluminiumschicht ist theoretisch 1,50. Die Photos geben für Oxalsäure 1,4, für Schwefelsäure 1,1. Unter Einrechnung der Zeit entspricht dies einer Ablösungsgeschwindigkeit von  $2 \mu/h$  bzw.  $12 \mu/h$ .

Hinsichtlich der Berechnung des Gesamtporenvolumens nach Tabelle 1 wirkt sich der Einfluß der Hydroxydbildung und des Oberflächenverlustes entgegen. Das Hydroxyd ist um 53% schwerer als das Oxyd, wogegen die

<sup>1)</sup> Die Spitze entsteht, da sich der Oxydationsprozeß immer weiter unter den Schutzlack einfrißt. Die Dickenmessung wird daher in einem Abstand von ihr durchgeführt.

Ablösung an der Oberfläche den Gewichtsverlust vergrößert, aber nicht auf das Porenvolumen gerechnet werden kann. Die Zusammenziehung beider Werte gibt:

Das Porenvolumen von Oxalsäure- und Schwefelsäureschichten oben gekennzeichneten Formierungsart beträgt rund 30%.

Durch geeignete Wahl des Elektrolyten kann man gut vor Augen führen, daß die Poren durch einen sekundären Lösungsvorgang entstehen, bei dem das Aluminiumion als Salz der Säure des Elektrolyten aus der

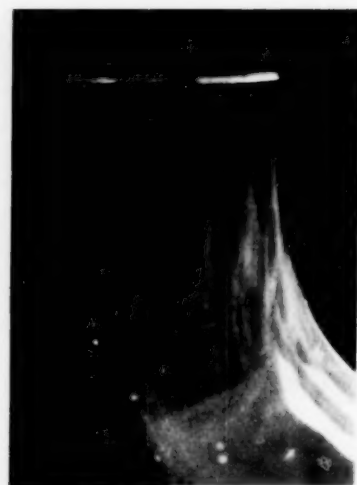


Fig. 7.  
Ausfällung des aus der Schicht ausgelösten Aluminiumsalzes.

Fig. 8.

Schicht herausbefördert wird. Die Anschauung des faserigen Wachstums der Schicht oder der Porenbildung durch Durchschlag allein, kann den Effekt nicht genügend erklären:

Der Elektrolyt des Demonstrationsversuches bestehe aus einem starken Anion und Kation. Das Aluminium wird aus den Poren unsichtbar herausgelöst, in der Neutralzone fällt es aber aus<sup>1)</sup> (vgl. Fig. 7 und 8).

#### *D. Alterungseinflüsse.*

Aluminiumoxyde und -oxydhydrate sind ausgesprochenen Alterungserscheinungen unterworfen. Ihr Molekulaufbau stabilisiert sich erst im Laufe der Zeit. Auch die Schichten wandeln sich mit der Zeit chemisch um,

<sup>1)</sup> Eine mit Schwefelsäure vorformierte Platte wird mit Gleichstrom in mit Lackmus gefärbter  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung weiterformiert. Ausbildung dreier Zonen: a) an der Anode (Oxydschicht!) rote Färbung, klare Lösung von Aluminiumsulfat in wässriger Schwefelsäure; b) an der Kathode, blau, klar, Bildung von  $\text{NaOH}$ ; c) Ausfallen eines flockigen Niederschlages von Aluminiumhydroxyd. Nach Abschalten des Stromes hört die Flockenbildung sofort auf.

verändern dadurch manche ihrer Eigenschaften bedeutend, ihren stofflichen Aufbau damit bestätigend.

### 1. Änderung der Adsorptionseigenschaften.

Genau gleiche Oxydplatten werden hergestellt. Schicht 4% Oxalsäure, Gleichstrom, 2 Amp./dm<sup>2</sup>, 35  $\mu$  dick, angefärbt mit Alizarinrot S. Serie 1 gelagert bei 0° C, Serie 2 gelagert bei 35° C, normale Feuchtigkeit.

Bei Serie 1 zeigt sich kein sicherer Unterschied in der Färbung der Platten.

Serie 2 verhält sich wie in Tabelle 3 aufgestellt:

Tabelle 3.

Alter	1 <sup>h</sup>	1 <sup>d</sup>	10 <sup>d</sup>	100 <sup>d</sup>
Anfärbungsgrad	Stark, ohne wesentlichen Unterschied			Bedeutend geringer

Die Beeinflussung der Änderung des Adsorptionsvermögens durch die Temperatur beweist wiederum, daß mit der Zeit eine chemische Umwandlung des Oxydmaterials eintritt, und zwar wandelt sich die Bindung des Wassermoleküls vor einer hauptvalenzmäßigen in eine nebenvalenzmäßige um.

### 2. Veränderung der Durchschlagsfestigkeit.

Die Durchschlagsfestigkeit der gealterten Schicht ist bei gleichem Feuchtigkeitsgehalt größer als die der frisch formierten. Die Durchschlagsmessung erfolgt mit Gleichstrom, bis 70% des Wertes wird schnell hochgefahren, dann von 30 zu 30 sec um 5% die Spannung erhöht. Untersucht wird in zwei Gruppen.

*Gruppe a. Versuchsmaterial.* Mehrere gleichartige, jedoch verschieden alte Platten. Oxalsäure 4%, 2 Amp./dm<sup>2</sup>, 38  $\mu$ .

Tabelle 4.

Alter	1 <sup>d</sup>	10 <sup>d</sup>	100 <sup>d</sup>
Durchschlagspannung: Serie 1 . . . .	750 Volt	750 Volt	780 Volt
„ Serie 2 . . . .	750 „	840 „	870 „

Serie 1 wurde gelagert bei 0° C, Serie 2 bei 35° C. Durchschlagswerte bestimmt durch Mittelung aus 10 Werten.

*Gruppe b. Versuchsmaterial.* Eine Platte, mit Gleichstrom in Oxalsäure formiert. Versuchsgang: Durchschlagsversuch — Lagerung — Durch-



schlag an unverletzter Stelle. Ergebnis vgl. Tabelle 5, und zwar ist: *A* — 4<sup>n</sup> alt, in warmer Luft getrocknet, im Zimmer belassen. *B* — wie oben, doch 15<sup>d</sup> alt.

Tabelle 5.

<i>A</i>	600 Volt	620 Volt	600 Volt	600 Volt
<i>B</i>	670 Volt	660 Volt	670 Volt	

Eloxalschichten erhalten durch Nachbehandlung mit hochgespanntem Wasserdampf, dem sogenannten Nachdichten, bessere elektrische und chemische Eigenschaften. Wir glauben, daß die Wirkung des Verfahrens vornehmlich auf einer künstlichen Alterung der Schicht beruht. Im Gegensatz zur trockenen Erhitzung verhindert der Wasserdampf die Austrocknung und Zerspaltung der Moleküle.

#### *Zusammenfassung.*

Der Einfluß des Elektrolyten auf die sich bildende Schicht wird festgestellt. Es entstehen drei verschiedene Schichtarten. Am aufschlußreichsten ist die Modifikation mit „mittlerer“ Lösungsgeschwindigkeit des Oxydes im Elektrolyt. Hier geht das gebildete Oxyd größtenteils wieder in Lösung, und zwar in erster Linie durch Ausbildung von Poren im Inneren der Schicht. Außerdem werden das Volumen der Poren, die Raumveränderung durch die entstehende Schicht, deren Hydroxydanteil und Alterungserscheinungen bestimmt. Danach lautet das Hauptergebnis:

*Die Lösungsgeschwindigkeit des Schichtmaterials im Formierungselektrolyten bestimmt die Art der entstehenden Schicht.*

Der chemische Aufbau des Elektrolyten — soweit er den Grundforderungen genügt —, und die Temperaturkonzentration beeinflussen die entstehende Schicht lediglich durch Modifikation dieser Größe! In sie geht mittelbar auch der Charakter des Formierungsstromes ein, indem er Lösungszeit zu Bildungszeit in ein verschiedenes Verhältnis setzen kann.

## **II. Mikroskopische Untersuchung der einzelnen Pore.**

Über die *Aufnahmetechnik*. Die Schichten werden in ihren Daten genau festgelegt und Querschliffe hergestellt. Dabei ist zu beachten, 1. daß die Schleifrichtung stets von der Schicht gegen das Muttermaterial gerichtet ist, weil die Schicht wesentlich besser erhalten bleibt, 2. daß die Schicht aber nicht gleichförmig in der beschriebenen Weise angeschliffen werden soll, sondern daß bis zum Winkel  $\pm 45^\circ$  von der Senkrechten hin- und hergeschwenkt wird, um senkrechte Schleiffrillen unbedingt zu vermeiden. Die Aufnahmen selbst wurden mit einem Zeiss-Mikroskop mit Blättchen-

vertikalilluminator und Ölinnersionsoptik und einem Leitz-Pantograph mit Ultropakeinsatz (Dunkelfeld-Auflicht) und ähnlicher Optik hergestellt. Das Licht wird aus dem einer Bogenlampe ausgefiltert, wegen des in der Regel notwendigen maximalen Auflösungsvermögens Blau bevorzugt. Dicken und Abstände werden mit dem Okularmikrometer vermessen. Die Verwendung polarisierten Lichtes war vielfach vorteilhaft, besonders sind kristalline Gebiete von amorphen gut zu scheiden. Wegen der Kleinheit des Objektes muß das Auflösungsvermögen auf die Spitze getrieben werden.

Es wird im folgenden das Querschliffbild einer Reihe von Schichten gezeigt und erläutert.

Fig. 9. Vergrößerung: 700; 4% Oxalsäureelektrolyt; 15° C Gleichstromformierung mit folgendem in Tabelle 6 gekennzeichneten Stromdichteverlauf.

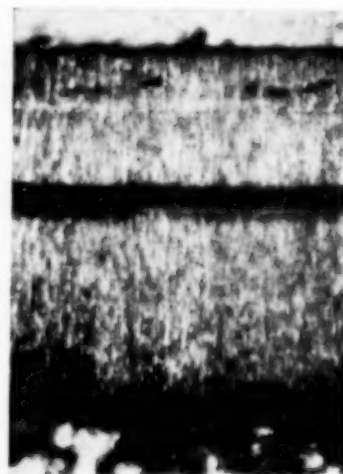


Fig. 9. Porenweite und Stromdichte.

Tabelle 6.

Zone	Formierungs- dauer (Min.)	Stromdichte (Amp./dm <sup>2</sup> )	Formierungs- spannung (V)	Berechnete Dicke (μ)	Gemessene Dicke (μ)
a	20	2,1	70	12	10
b	etwa 1/2	5,0		0,8	≈ 1,0
c	25	2,1	70	14	14
d	45	0,35	50	4,2	4,3
e	40	0	0		
f	115	1,4 abfallend	bis 90		32

Die Schicht erscheint in helle und dunkle Bänder unterteilt, die mit den Änderungen der Stromdichte genau zusammenfallen. Senkrecht zu den Bändern ist das Streifenbild der Poren zu erkennen. Die Poren haben offensichtlich in den Gebieten hoher Stromdichte und Spannung den größten Abstand (Zonen a, b, c!, Beginn von f), wogegen ihre Dimensionen im Gebiet geringer Stromdichte unter die Sichtbarkeitsgrenze absinkt. An der Oberfläche wird die Schicht durch den Elektrolyten derart verändert, daß die Poren sich verschließen (Zuquellen durch Bildung von Hydroxyd) und etwas abgelöst. Die Grenze e — f ist gezeichnet durch einen hellen Strich, der durch den Einschaltvorgang der Periode f hervorgerufen sein könnte.

Fig. 10 zeigt besonders gut die verschiedenen Stadien ganz großer, mittlerer und feiner Poren, wobei sich letztere bis in den feinen Grauschleier hinein verfolgen lassen. Es handelt sich um eine besonders dicke Oxalsäure-schicht auf gekühltem Grundmaterial von 99,99% Reinheit, mit Gleichstrom

formiert. Die Vergrößerung beträgt 470, die Daten der Stromdichte liegen im gleichen Bereich wie bei Fig. 9. Beide Schichten sind übrigens hart und kaum färbbar.

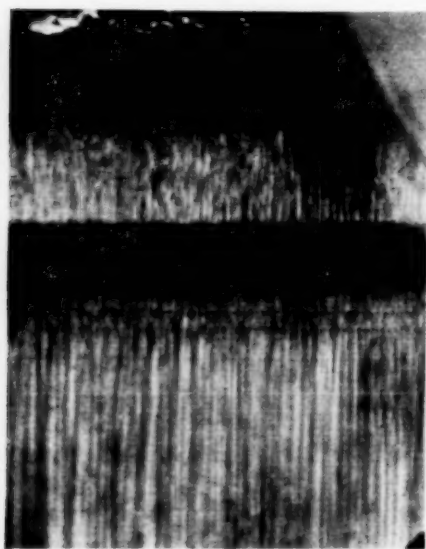


Fig. 10. Porenweite und Stromdichte.

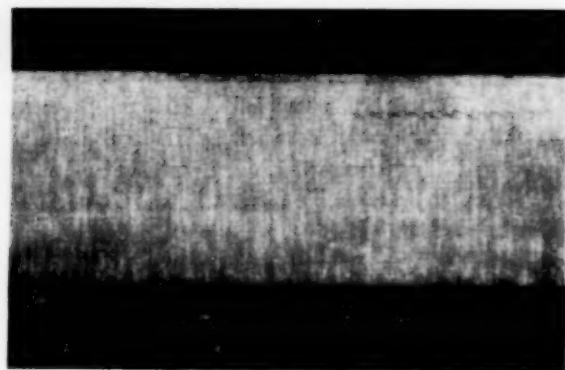


Fig. 11. Formierung mit konstanter Spannung.

Es konnte bisher noch nicht entschieden werden, ob die Porengröße eine Abhängige der Stromdichte oder der Formierungsspannung ist, da diese beiden bislang stets verkoppelt auftraten.

Fig. 11 wurde zur Klärung dieser Frage daher von einer Schicht hergestellt, die nahezu vorwiderstandsfrei mit einer konstanten Spannung von 58 Volt (große Akkubatterie) formiert wurde. Die Stromdichte verändert sich dadurch von einem sehr großen Anfangswert auf einen niedrigen Endwert. Bei der Aufnahme ist andererseits die außerordentlich gleichmäßige Ausbildung der Poren auffallend. An der Grenze gegen den Elektrolyt (tiefschwarze Begrenzung) ist die Schicht durch Lösung etwas zerstört.

*Ergebnis:* Porendimension und Formierungsspannung stehen in einem festen Verhältnis zueinander.

Zur Kontrolle werden wir versuchen, mit Oxalsäure und Gleichstrom zu formieren, aber mit geringer Spannung auszukommen. Dies erreichen wir durch Verwendung gesättigter Oxalsäure.

Fig. 12 gibt das Ergebnis wieder. Vergrößerung 500, 50 Volt Formierungsspannung, 2 Amp./dm<sup>2</sup>. Die Poren sind erheblich feiner als bei den anderen Schichten (Fig. 9 bis 11), erreicht durch die bedeutend verringerte Formierungsspannung.

Praktisch ungleich wichtiger ist die Verwendung von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt.

Fig. 13 ist das Bild eines Querschliffes einer Schwefelsäureschicht, die unter folgenden Bedingungen hergestellt wurde: Formierungsspannung 17 bis 20 Volt; Stromdichte 2 Amp./dm<sup>2</sup> (konstant); spezifisches Gewicht des Elektrolyten: 1,20 g/cm<sup>3</sup>; Temperatur 20° C; Gleichstrom. Die Härte

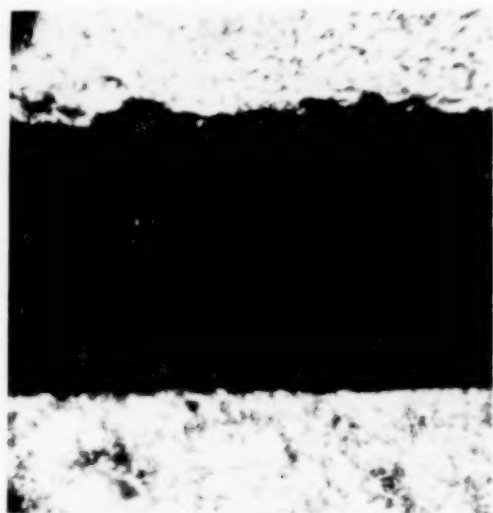


Fig. 12. Elektrolyt-Gesättigte Oxalsäure.



Fig. 13. Elektrolyt-Schwefelsäure (1.20).

der erhaltenen Schicht ist ziemlich groß, wenn sie auch nicht die einer entsprechenden Oxalsäureschicht ganz erreicht. Die Färbbarkeit ist dafür besser.

Im Mikroskop erscheint die Schicht bei 500facher Vergrößerung als samtschwarzes Band, d. h. sie wird nicht mehr in Einzelheiten aufgelöst. Äußerste Feinporigkeit der Schicht erklärt diese Färbung.

Die analoge Formierung mit Wechselstrom bringt kein neues Ergebnis bei dieser Schicht, die Poren befinden sich wiederum unter der Auflösungsgrenze des Mikroskops.

Als Gegenstück zu der oben beschriebenen Unter-



Fig. 14. Schwefelsäure, sehr verdünnt.

suchung, durch Konzentrationserhöhung die Formierungsspannung herabzusetzen und damit zugleich auch eine Verringerung der Porendimensionen



zu erzwingen, versuchen wir jetzt durch Herabsetzung der Konzentration des Schwefelsäureelektrolytes die Dimension der entstehenden Poren bis in das auflösbare Gebiet hinein zu verlegen.

Fig. 14 zeigt, daß der Versuch gelingt und daß dadurch die erkannten Zusammenhänge zwischen Formierungsspannung und Porendimension und -abstand bestätigt sind.

Mit 600facher Vergrößerung wird eine Schicht aufgenommen, die mit Schwefelsäure der Konzentration 1 Teil  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 200 Teilen Wasser formiert ist. Hohe Stromdichte begünstigt gleichfalls das Entstehen großer Poren, daher wird mit 5 Amp./dm<sup>2</sup> belastet. Durch die Lösungsvorgänge bei der

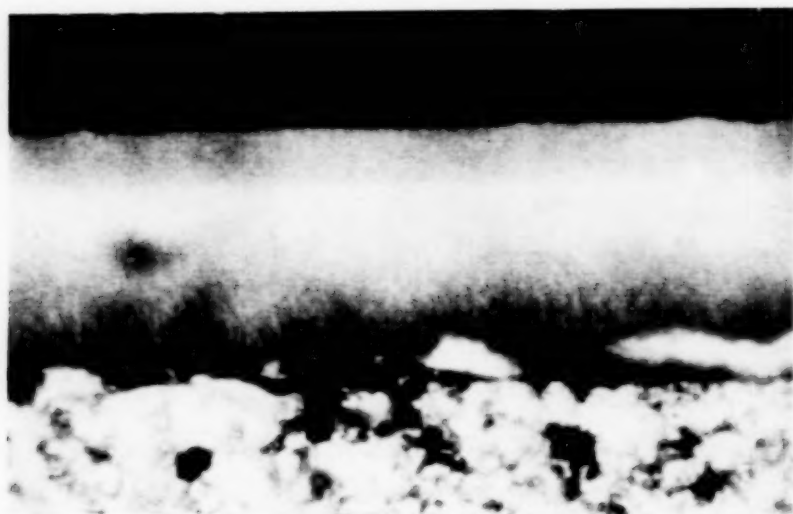


Fig. 15. Wechselstromformierung in Oxalsäure.

Bildung der Poren wird der Elektrolyt an Ionen verarmt, weshalb bei der geringen Konzentration derselbe mehrfach erneuert werden mußte. Dies wird kenntlich durch die parallel zur Schichtoberfläche laufenden Querbander.

Wechselstromformierte Schichten benötigen bedeutend geringere Formierungsspannungen als gleichstromformierte, wir erwarten daher geringere Porenabstände und -durchmesser. Wie schon bemerkt, war bei Schwefelsäureschichten natürlich nichts festzustellen. Anders bei Oxalsäure.

Fig. 15 ist ein Querschliff durch eine Oxalsäure-Wechselstromschicht, 50 Hertz, 5%iger Elektrolyt. Vergrößerung 1000; Grundmaterial 99,99%iges Aluminium; Formierungsspannung 30 bis 36 Volt bei konstanter Stromdichte von 1,5 Amp./dm<sup>2</sup> (linearer Mittelwert). Das Bild zeigt die wesentlich feineren Poren — vgl. Fig. 9 bis 11 —, das helle Querband rührt von einer unbeabsichtigten Veränderung des äußeren Zustandes her.



*Gesamtergebnis der Mikroskopuntersuchungen.*

Lösungskraft des Elektrolyten und Formierungsspannung stehen mit den Porendimensionen in festem Zusammenhang:

1. Je höher die Formierungsspannung, um so größer Porendurchmesser und Porenabstände.
2. Steigende Lösungskraft des Elektrolyten bedingt bei konstanter Stromdichte eine kleinere Formierungsspannung. Stark lösende Elektrolyten benötigen daher geringe Formierungsspannungen und erzeugen feinpore Schichten.
3. Eine Erhöhung der Stromdichte bewirkt ein Ansteigen der Formierungsspannung und damit eine Vergrößerung der Porendimensionen.
4. Porendurchmesser und Porenabstände erreichen maximal einige Zehntel  $\mu$  und sinken bis unter die Sichtbarkeitsgrenze ab.
5. Wechselstromschichten sind feinporiger als Gleichstromschichten.

**III. Der Vorgang der Schichtbildung.**

Unsere Vorstellung über das Entstehen der Schicht wird wesentlich erweitert durch eine Untersuchungsart, die den Bildungsvorgang weitgehend messend zu erfassen gestattet.

In einem dicke Oxydschichten aufbauenden Elektrolyt formiert Gleichstrom eine Aluminiumanode, wobei diesem gleichzeitig ein geringer Wechselstrom überlagert wird. Die Phasenverschiebung, die dieser Hilfswechselstrom durch die Formierungszelle erfährt, wird ein Indikator für die dort vorhandenen Blindwiderstände sein. Durch die Variation der Frequenz wird die Trennung der Blindwiderstände nach Induktivität und Kapazität ermöglicht. Deren Veränderung durch Elektrolyt und Stromdichte ermöglicht weitere Einblicke in den Entstehungsvorgang.

Die Bestimmung des Phasenwinkels erfolgt mit Hilfe verschiedener Brückenmethoden (Schering-, Maxwell- und Kapazitätenbrücke). Die Verwendung beider Stromarten ist zweckmäßiger, als den Wechselstrom sowohl zur Formierung als auch als Indikator anzuwenden. Durch die Umkehrung der Polarität käme im letzteren Falle ein sehr störender Sekundäreffekt hinzu. Da außer diesem formierungsspannungsabhängige Effekte nicht verwischt werden dürfen, wird die Wechselstromamplitude grundsätzlich kleiner als  $\frac{1}{10}$  der Gleichstromhöhe gehalten. An die Brücken werden die bekannten Anforderungen für hochwertige Meßeinrichtungen gestellt und besonders darauf geachtet, daß die äußeren Kreise der beiden Stromarten weder aufeinander, noch auf die Brücke Rückwirkungen ausüben.

*Ausgeführte Messungen.*

Es wird der Einfluß der Stromdichte des formierenden Gleichstromes auf den Phasenverschiebungswinkel zwischen Strom und Spannung der überlagerten Wechselspannung festgestellt. Fig. 16 und 17 zeigen die Meßwerte. Das überraschende Ergebnis der Untersuchung war das Auftreten von induktiven Werten, die sich als absolut reproduzierbar herausstellen. Um den Einfluß der Lösungskraft zu erkennen, wurden die Messungen für Oxalsäure- und für Schwefelsäureelektrolyt ausgeführt. Alle anderen Einflüsse wurden genau festgelegt und konstant gehalten, um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten.

Man kann natürlich die beiden Kurvenscharen so umwerten, daß die Phasenverschiebung als Funktion der Frequenz erscheint und die Stromdichte als Parameter auftritt (vgl. Fig. 18 und 19). Die Kurven verlaufen, abgesehen von kleinen spezifischen Unterschieden, durchaus ähnlich. Ihr Verlauf ist charakteristisch für den eines Widerstandssystems, das sich aus Kapazitäten, Induktivitäten und Ohmschen Widerständen aufbaut.

Es liegt nahe, rein formell ein elektrisches Ersatzbild zu suchen, das mit Veränderung der Frequenz gerade das gemessene Verhalten des Phasenwinkels aufweist. Daraufhin wird man für das Ersatzschema eine gute physikalische Erklärung suchen und damit eine solche für den Entstehungsvorgang der Schicht.

Der Gedanke, über ein Ersatzschema zu gehen, erweist sich recht vorteilhaft und im folgenden soll dieses (vgl. Fig. 20) erklärt werden. Die analytische Berechnung der Phasenwinkelkurve gestaltet sich schwierig, da vorerst keinerlei Annahmen über die Größe der einzelnen Bausteine zu machen sind. Da überdies die allgemeine Gleichung des Ersatzschemas die Größen vielfach verkoppelt enthält und absolut unübersichtlich ist, wählen wir den Weg der physikalischen Überlegung, um zu zeigen, daß sich unter den möglichen Phasenwinkelkurven des Ersatzbildes solche befinden, die den meßtechnisch ermittelten gleichen oder ähneln.

Die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung wird in einem Wechselstromkreis, der sich aus mehreren Scheinwiderständen zusammensetzt, immer maßgeblich von dem Widerstand bestimmt, der den maximalen Spannungsabfall bei der betreffenden Frequenz erfährt. Mit der Frequenzänderung verschiebt sich der jeweilige Spannungsanteil. Die Phasenverschiebungskurve des Gesamtsystems gleicht sich der Kurve an, die den größten Widerständen in den einzelnen Frequenzbereichen eigen-  
tümlich ist.

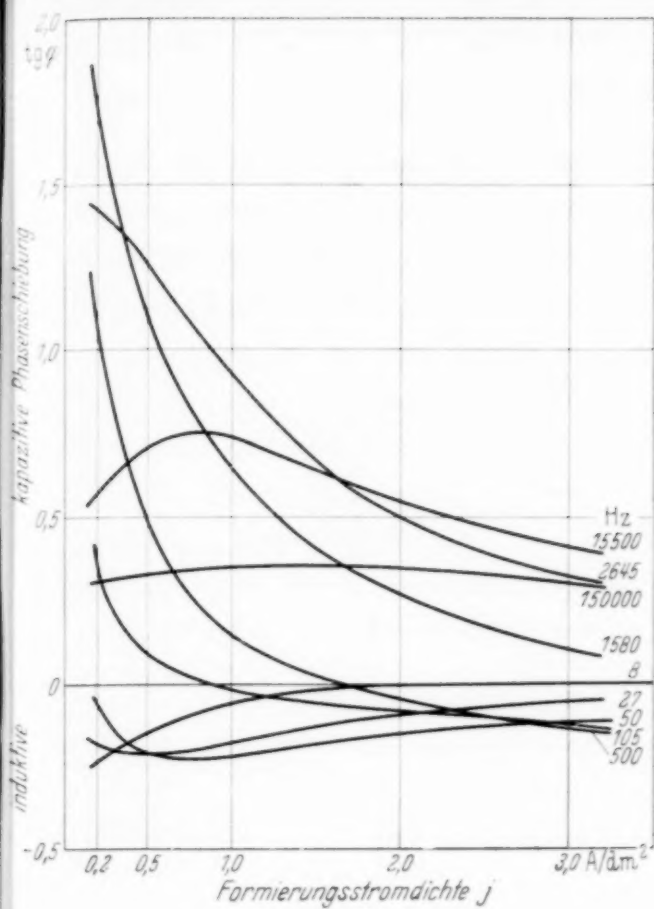


Fig. 16. Oxalsäureelektrolyt.

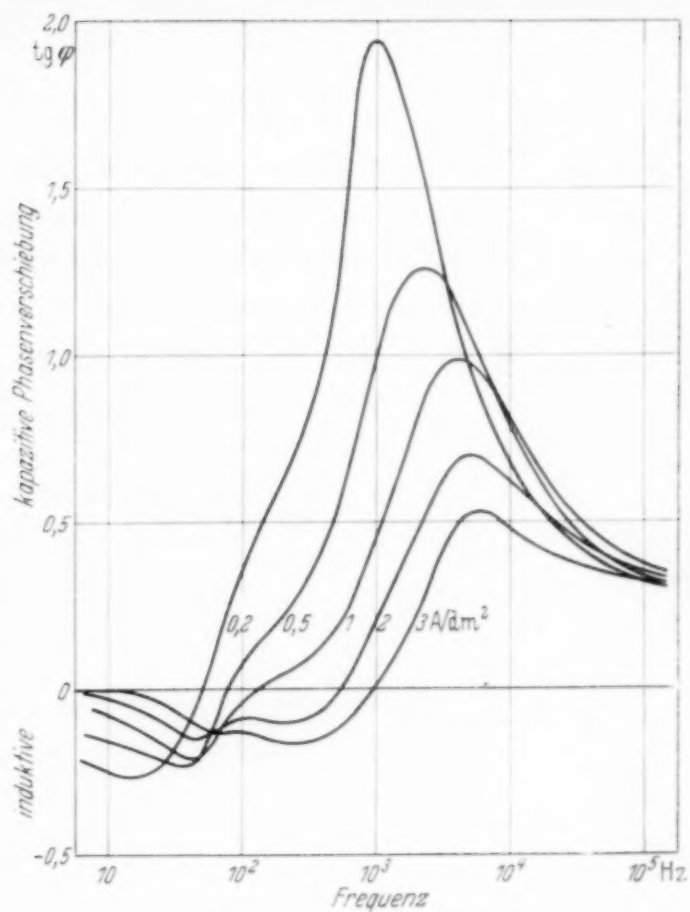


Fig. 18. Oxalsäureelektrolyt.

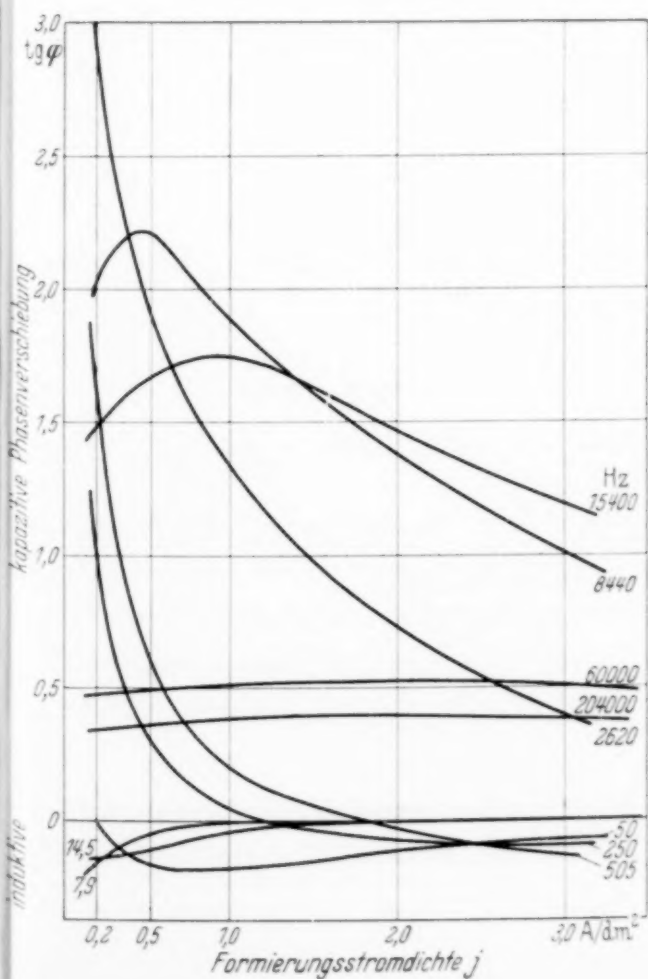


Fig. 17. Schwefelsäureelektrolyt.

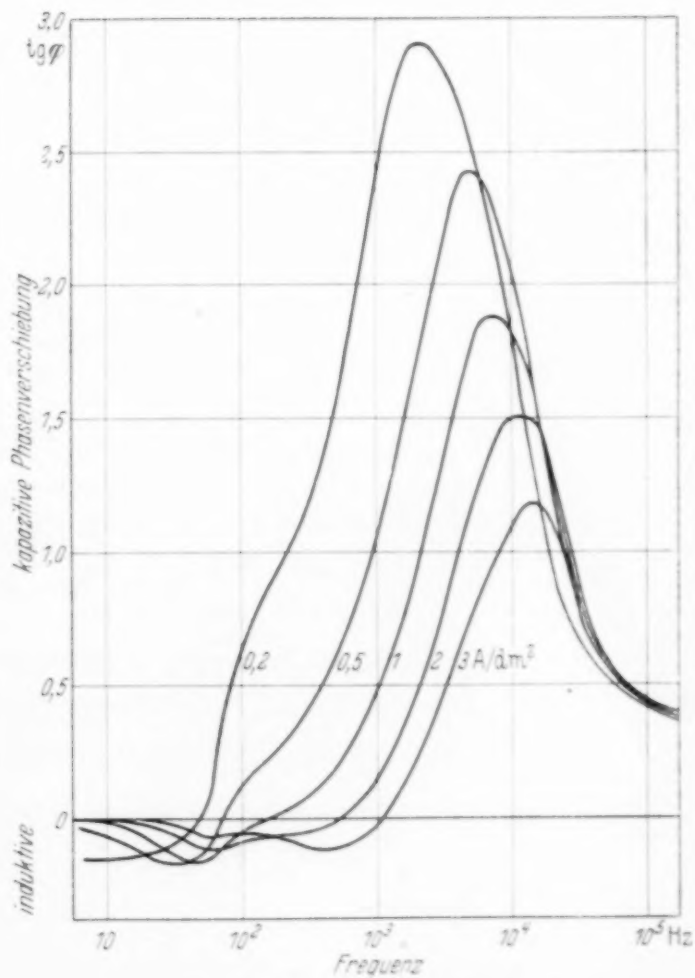


Fig. 19. Schwefelsäureelektrolyt.

Wir zerlegen daher das Ersatzbild in Widerstandsgruppen, von denen uns die Grundform des Phasenverschiebungsfrequenzdiagramms geläufig ist und untersuchen das „Gewicht“ dieser Gruppen bei den verschiedenen Frequenzen gegeneinander. Die resultierende Kurve schmiegen wir der

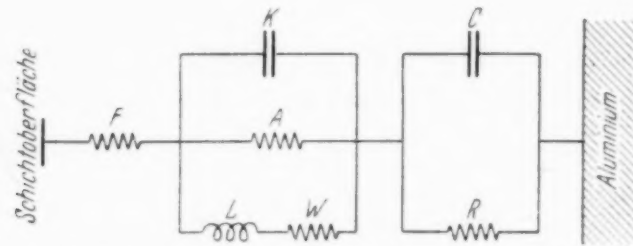


Fig. 20. Ersatzbild für eine entstehende Schicht.

Kurve des Hauptwiderstandes an unter Berücksichtigung des Einflusses der anderen Widerstände. Bei niedrigen Frequenzen unterteilen wir die Ersatzanordnung in die Gruppen (I) und (II) (vgl. Fig. 21), die wir überlagern. Bei höheren Frequenzen verkürzen wir das Bild auf die Gruppe (III)

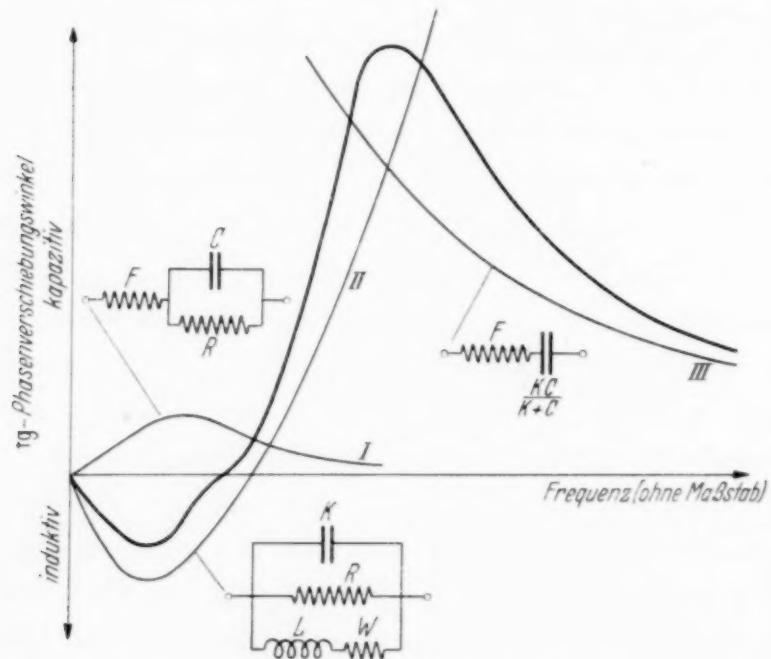


Fig. 21. Phasenwinkelkurve des Ersatzbildes.

(vgl. Fig. 21), da die Kapazitäten  $C$  und  $K$  große Leitwerte annehmen. Der Vergleich der erhaltenen Kurve (vgl. Fig. 21) mit den Meßkurven von Fig. 18 und 19 erlaubt zu sagen:

1. Bei entsprechender Bemessung der Bausteine des Ersatzschemas gleicht dessen Frequenzverhalten jenem des Entstehungsvorganges der Schicht.



2. Lassen sich die vermuteten physikalischen Vorgänge beim Entstehen der Schicht durch einzelne oder Gruppen von Elementen des Ersatzschemas vernünftigerweise versinnbildlichen, so ist dies als starke Stütze für ihr Bestehen anzusehen.

Aufschlußreich wäre die elektrische Größe der Elemente des Ersatzschemas. Die Auswertung der Kurvenscharen nach dieser Richtung ist nicht nur mathematisch schwierig, sondern es erweist sich auch die Größe einer Reihe von Elementen als in ihrer Größe stark abhängig von der Prüffrequenz. Besonders ist dies die Gruppe  $K-L-W-A$  der Fig. 20. — Bei der Messung der „statischen Phasenwinkel“<sup>1)</sup> einer formierten Schicht entfällt jedoch der Einfluß dieser Gruppe.

#### Bestimmung der statischen Phasenwinkel.

*Meßverfahren.* Eine Aluminiumplatte wird mit einer Schicht von  $10\ \mu$  bis  $15\ \mu$  und 2 bis 3 Amp./dm<sup>2</sup> formiert. Der Formierungsstrom wird ab-

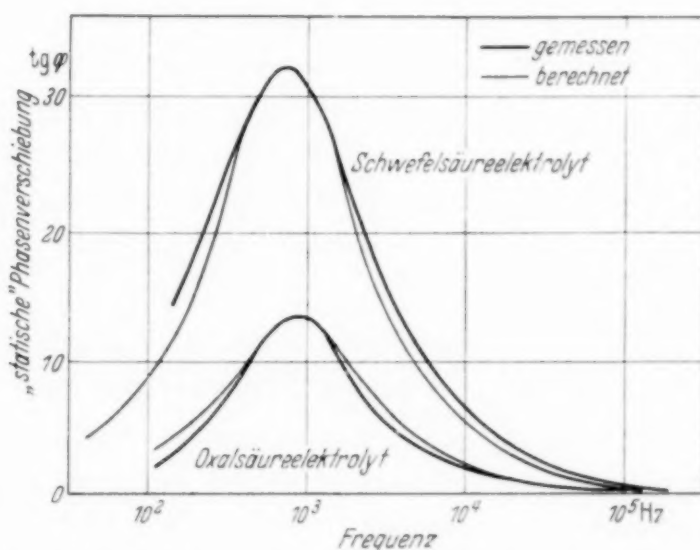


Fig. 22. Phasenwinkel einer Schicht nach Abbruch der Formierung.

geschaltet und sofort der Phasenwinkel der die Platte weiterhin durchfließenden Test-Wechselstromes bestimmt. Alle äußeren sonstigen Einflüsse werden genau konstant gehalten, nur die Frequenz verändert.

*Ergebnisse* (vgl. Fig. 22):

1. Die Phasenwinkel sind immer kapazitiv.
2. Die Absolutgröße des Phasenwinkels ist ein Vielfaches jener, die während des Formierungsvorganges besteht.

<sup>1)</sup> „Statisch“ benannt, weil hierbei das Schichtwachstum während der Winkelbestimmung „steht“, d. h. nicht stattfindet.

3. Die Größe des Phasenwinkels ist zeitabhängig, im Verlaufe der Zeit wird er immer kleiner, d. h. das Verhalten der Schicht Ohmscher.

4. Der Einfluß des Elektrolyten tritt stark in Erscheinung. Die stärker lösende Schwefelsäure bedingt ein wesentlich kapazitiveres Verhalten.

Das Ersatzschema verkürzt sich durch das Wegfallen der Gruppe mit  $L$  (nur kapazitive Winkel!) soweit, daß nur mehr zwei Widerstände und eine Kapazität übrigbleibt. Aus dem Scheitelpunkt der Meßkurve und einem Widerstandsmeßwert der folgenden Untersuchung berechnet sich die Größe dieser Ersatzelemente (vgl. Tabelle 7). Zeichnet man mit diesen Werten die Phasenverschiebungskurve (dünn gezeichnet in Fig. 22), so schmiegt sich diese der Meßkurve allgemein gut an, ein Zeichen für die Richtigkeit der Auffassung.

#### *Gleichstromwiderstände bei der Schichtformierung.*

Es wird die Strom-Spannungskurve der mit Gleichstrom formierten Al-Anode während der Formierung aufgenommen. Die Untersuchung wird so schnell durchgeführt, daß das Schichtwachstum die Spannungsanzeige praktisch nicht fälscht, oder bei nochmaligem Durchlaufen der Stromdichtewerte in entgegengesetzter Richtung interpoliert werden kann. Bezogen auf eine willkürliche Normalfläche lassen sich aus der Strom-Spannungscharakteristik zwei Widerstandslinien entnehmen (vgl. Fig. 23 und 24).

1. Zellenspannung/Formierungsstrom = äußerer Widerstand, d. i. der, den die Zelle der formierenden Gleichspannung entgegensetzt.

2. Änderung der Zellenspannung/Änderung des Formierungsstromes = Schwingungswiderstand, d. i. der, den die Zelle einer überlagerten, kleinen Wechselspannung entgegensetzt.

Das besondere Merkmal beider Kurven ist, daß sie *Widerständen mit fallender Charakteristik* zugeordnet sind. Die an der Zelle liegende Spannung kann daher nur zu einem kleinen Teil von einem Ohmschen Verbraucher benötigt werden, z. B. dem Elektrolytwiderstand, der Hauptverbraucher muß ein solcher mit fallender Widerstandscharakteristik sein! Wer denkt da nicht an zwei Prototypen dieser Gattung: *Gasentladungen und Halbleiter*?!

Die Größe der Widerstände hängt stark von der Lösungskraft des Elektrolyten ab. Der stärker lösende Elektrolyt (Schwefelsäure) beeinflusst den Bildungsvorgang (!) so — am Elektrolyt liegt ja nur ein kleiner Spannungsteil —, daß er weniger Spannung benötigt.

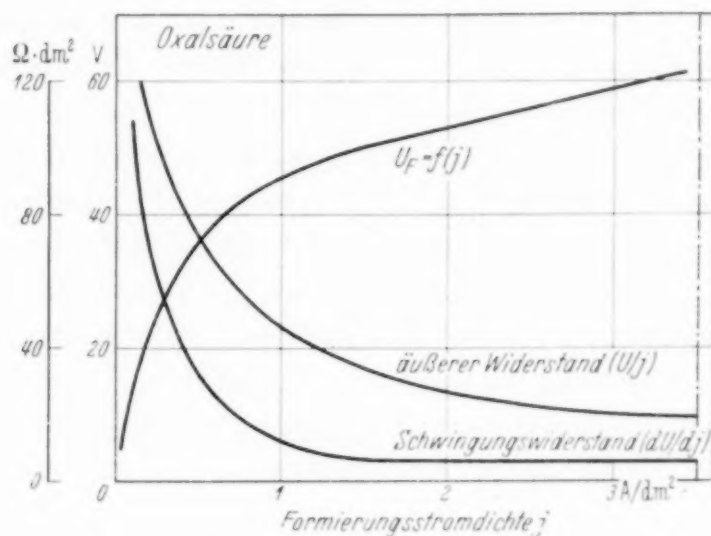


Fig. 23. Schichtwiderstand.

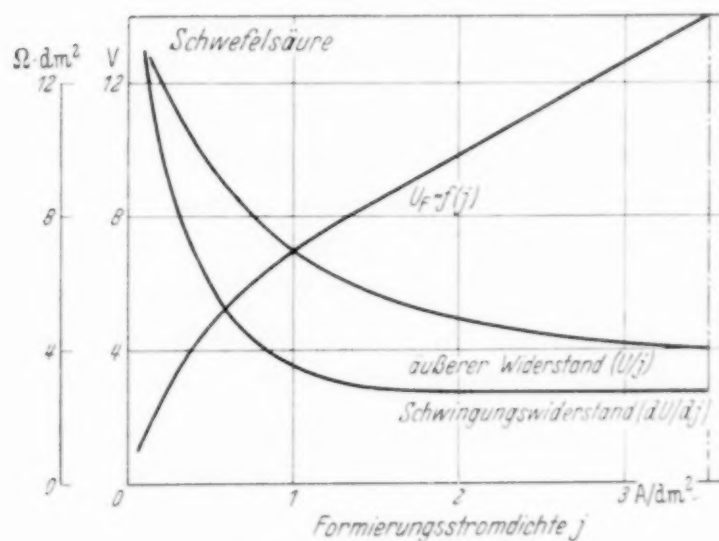


Fig. 24. Schichtwiderstand.

#### IV. Physikalische Erklärung des Entstehungszustandes und Ableitung einer Wachstumsvorstellung.

Wir erinnern an das Ersatzbild (Fig. 20) und deuten den Querschnitt durch eine wachsende Schicht mit dem formellen Bild. Die physikalische Anschauung gründen wir auf die Ergebnisse des III. Abschnittes.

1. Eine das Grundmaterial kompakt überziehende Schicht aus  $\gamma$ -Al-Oxyd werde durch die Parallelanordnung C—R dargestellt. Sie ist die eigentliche *Wachstumszone*, es herrschen in ihr enorme Feldstärken ( $10^7$  Volt/cm und mehr), die ein Inneinandergleiten des Sauerstoffionengitters in das Aluminiumgitter bewirken<sup>1)</sup>. Es ist hier nicht entscheidend, welcher Entstehungstheorie hinsichtlich atomarer Vorgänge der Vorzug

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **68**, 158, 1931; **91**, 94, 1934.

gegeben wird. Wichtig ist aber, daß man durch die Phasenwinkeluntersuchung das Vorhandensein einer dünnen Schicht aus Oxyd auf dem Grund der dicken Schicht beweisen kann. Eine gewisse Leitfähigkeit der Grundsicht, z. B. infolge Gitterfehlstellen, besteht und kommt durch  $R$  zum Ausdruck. Die Dicke der Grundsicht ist bei stark lösenden Elektrolyten kleiner, sie kann maximal einige Zehntel  $\mu$  erreichen.

2. Über der Grundsicht befinde sich eine Gasschicht<sup>1)</sup>, am Grunde einer Pore versinnbildlicht durch  $K-A; L-W$ . An der Grenze zwischen Gasschicht und Elektrolyt werden die Sauerstoffatome vom Radikal des Formierungselektrolyten abgespalten. Im Falle der Gleichstromformierung bestehe also das „Gas“ aus  $O''$ , und mit einem Anteil von Wasserdampf, der sich bei der in der aktiven Zone herrschenden hohen Temperatur bilden kann. Die Wärme wird durch die elektrische Energieumsetzung (Widerstandsheizung) wie durch die chemische Stoffumwandlung (Aluminiumverbrennung) frei.

Mit dem Abschalten des Formierungsstromes verschwindet der induktive Charakter der Schicht sofort. Daraus geht hervor, daß die Induktivität mit dem Aufbau der Schicht an sich nichts zu tun hat, sondern nur *mit ihrem Entstehen*. Die Ionengasleitung hört mit der Unterbrechung des Formierungsstromes ebenfalls sofort auf. Wir betrachten sie daher als die Trägerin der Selbstinduktion. Da der induktive Charakter von Ionengasleitung auch von anderer Seite<sup>2)</sup> festgestellt wird, kann man den induktiven Charakter der Schicht als wichtiges Argument für das Vorhandensein einer solchen Gasleitung ansehen. Das Gas vermittelt im wesentlichen den Transport der negativen Ionen, die aus der Flüssigkeitskathode unter dem Einfluß des Feldes emittiert werden.

Die Gasleitung innerhalb der Oxydschicht steht gleichzeitig unter hohem Druck (elektrostatische Felder), hoher Felstärke und vermutlich auch ziemlich hoher Temperatur. Sie ist besonders interessant durch ihr Verhalten hinsichtlich des Elektrizitätstransportes, da sie dem *ersten Faraday-Elektrolysegesetz* nahezu folgt. Die an der Anode gebildete Stoffmenge ist fast proportional und äquivalent der durchgegangenen Elektrizitätsmenge. Die Abweichung ist kleiner als  $\frac{2}{100}$ .

Das nur während der Formierung von der Schicht ausgesandte Licht hat ein kontinuierliches Spektrum, das bei Wechselstromformierung rötlicher erscheint als bei Gleichstromformierung<sup>3)</sup>. Gas und Pore können im ersten

<sup>1)</sup> Man könnte auch sagen: Dampfschicht. — <sup>2)</sup> W. Elenbaas, *Physica* 3, 12, 1936; Schäfer-Sichling, vorläufige Mitteilung. — <sup>3)</sup> Th. Rummel, *ZS. f. Phys.* 101, 276, 1936.



Falle infolge Abkühlung während der nichtaktiven Halbperiode nur eine geringere mittlere Temperatur annehmen, wodurch sich das rötlichere Licht erklärt.

Die Größe der Induktivität, Kapazität und Wirkverlustquellen, wie sie in dem Ersatzschema festgelegt sind, ist abhängig von der Prüffrequenz, wie auch von anderen Formierungseinflüssen, z. B. stark von der Lösungskraft des Elektrolyten. Mit Hilfe der Werte nach Tabelle 7 und der allmählichen Annäherung von versuchsweise berechneten, an die experimentell bestimmten Kurven, ermittelt man bei Oxal- und Schwefelsäureelektrolyten die spezifische Induktivität in der Größenordnung von  $1 \text{ Henry} \cdot 1 \text{ cm}^2$ !

3. Der Widerstand, der den Ladungsträgern im Elektrolyt (Bad + Pore, soweit mit Elektrolyt erfüllt) entgegengesetzt ist, kommt durch den Widerstand  $F$  des Ersatzbildes zur Darstellung. Er ist durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten, durch den Charakter und die Länge der Pore und durch den geometrischen Aufbau der Zelle bestimmt.

Folgende, mehr in das einzelne gehende Auswertung des Versuchsmaterials, hat zusammen mit früher Gesagtem zu der soeben genannten physikalischen Vorstellung geführt:

Der statische Verlustwinkel wird mit der Zeit immer mehr ohmisch. Es ist uns dies ein wichtiger Beweis für die Anschauung einer kompakten Grundschrift, denn durch den Elektrolyten wird die Grundschrift allmählich aufgelöst, d. h. die Kapazität immer größer und der als Vorwiderstand liegende Flüssigkeitswiderstand des Elektrolyten beeinflußt den Phasenwinkel immer mehr.

Tabelle 7 stellt in zahlenmäßiger Auswertung der Kurven von Fig. 22 die spezifischen Werte für Grundschriftkapazität, Grundschriftwiderstand und Elektrolytwiderstand bei Oxalsäureelektrolyt und Schwefelsäureelektrolyt einander gegenüber.

Tabelle 7.

Meßgröße	Oxalsäure 40/0	Schwefelsäure (1,20)	Maß
Grundschriftkapazität $C$ . . .	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	Fa/cm <sup>2</sup>
Grundschriftwiderstand $R$ . .	16 000	1700	Ohm · cm <sup>2</sup>
Elektrolytwiderstand $V$ . . .	22	0,41	Ohm · cm <sup>2</sup>

Da das Grundschriftmaterial in beiden Fällen chemisch gleich ( $\gamma$ -Oxyd) ist, geht aus den Werten hervor, daß die Grundschriftdicke bei dem besser lösenden Schwefelsäureelektrolyt wesentlich geringer ist. Sie ist also abhängig von der Lösungskraft des Elektrolyten! Die Vorwiderstände sind natürlich entscheidend durch die Leitfähigkeit bedingt.

Die größere Grundschiehtkapazität bei Schwefelsäureelektrolyt kommt auch in den Fig. 16 bis 19 durch das betont kapazitivere Verhalten dieser Kurven zum Ausdruck.

Die Fig. 18 und 19 zeigen die Abhängigkeit des Phasenwinkels von der Frequenz mit der Stromdichte als Parameter. Für beide Elektrolyte ist übereinstimmend festzustellen:

1. Die Höhe des kapazitiven Maximums nimmt mit der Stromdichte ab.
2. Der Scheitelpunkt der kapazitiven Maxima wandert mit wachsender Stromdichte zu höheren Frequenzen ab.
3. Das Zwischenmaximum und -minimum prägt sich bei höherer Stromdichte stärker aus und sinkt zugleich in das induktive Gebiet.
4. Die Kurve entfernt sich mit wachsender Stromdichte immer später von der Nullachse in den induktiven Bereich und kreuzt diese gleichfalls später beim Übergang in den kapazitiven Bereich.
5. Mit wachsender Frequenz wird der Phasenwinkel stromdichteunabhängig.

Diese Feststellungen möchten wir auf folgende Weise deuten: 1., 2., 3. wird verursacht durch ein mit der Stromdichte kleiner werdendes  $C$  und größer werdendes  $R$ , d. h. *es wächst die Grundschiehtdicke mit der Stromdichte*.

2. und 4. weist darauf hin, daß das Produkt ( $K \times L$ ) mit höherer Stromdichte kleiner wird, denn die Nulldurchgangsstellen wandern zu höherer Frequenz. Aus 5. geht hervor, daß  $K$  ziemlich konstant ist, d. h. *die Selbstinduktion der Gasleitung nimmt mit der Stromdichte ab!* Theoretisch läßt sich für das einfache, raumfeldfreie und sekundärträgerfreie, in einem elektrischen Felde befindliche Ionengas derselbe Effekt zeigen, so daß nahe liegt, die Entladung als eine solche anzusehen. Andererseits ist gerade bei einer solchen die Einhaltung des Faraday-Elektrolysegesetzes (Wirkungsgrad der Stoffumsetzung! — siehe oben) durchaus möglich.

5. Die Kapazitäten schließen bei hoher Frequenz die ihnen parallel liegenden Elemente kurz.  $K$  ist bedeutend kleiner als  $C$ , bestimmt daher in Reihe mit dem stromdichteunabhängigen  $F$  die Phasenverschiebung bei höherer Frequenz. Aus 5. folgert daher, daß  $K$  auch stromdichteunabhängig ist.

Aus der physikalischen Vorstellung der wachsenden Schicht und den Versuchen leiten wir folgende *Wachstumsvorstellung* ab.

*Tatsachen:*

1. Die Poren verlaufen immer in Richtung des elektrischen Feldes.
2. Porenabstand und Porendurchmesser wächst mit der Formierungsspannung.

3. Geringe Lösungskraft des Elektrolyten bedingt eine hohe Formierungsspannung.

4. Während des Wachstums besteht die Schicht aus einer kompakten Grundsicht, einer darübergelagerten Gasentladung und einer Flüssigkeitssäule in den Poren.

Die Schichtneubildung geht von den Fußpunkten der Poren, also von Punkten, nicht von Flächen aus. Das Oxyd wird von hier wachsend in Form von Kugelkalotten entstehen, und zwar solange, als einerseits die Feldstärke ausreicht, das Eindringen der Sauerstoffionen in das Aluminiumgitter zu bewirken oder sie andererseits nicht aus irgendwelchen Gründen das gebildete Oxyd bereits wieder durchschlägt. Damit würde eine Pore mit einem neuen Fußende entstehen. Dieses Anwachsen der Feldstärke in der dicker werdenden Oxydkuppe bis zum Durchschlag derselben wird hervorgerufen durch die *Rücklösung des Schichtmaterials im Elektrolyten!*

Wenn eine bestehende Oxydschicht durchschlagen wird, wird das in dem Durchschlagskanal befindliche Material infolge der hohen Energiedichte verdampft und in den Elektrolyten geblasen. Die Pore führt jetzt eine hohe Stromdichte. Der Strom entsteht aber durch Anionen-Ladungstransport, es sind also auch viele Sauerstoffionen verfügbar. Die hohe Temperatur in der Pore, eventuell auch Raumladungen, verhindern das Eindringen des Elektrolyten. Das Anion wird daher in Radikal und negatives Ion gespalten.

Die Molekularisierung des Radikals führt zu einer Säureanreicherung des Elektrolyten an der Mündung der an sich feinen Durchschlagspore. Dieses führt zusammen mit der genannten Erwärmung der Pore zu einer besonders starken Lösung des Schichtmaterials an der Porenmündung, somit zu einer Aufweitung der Pore. Unmittelbar nach dem Durchschlag lag die gesamte Spannung an der Gasleitungsstrecke, dann nimmt die Grundsicht einen immer größeren Anteil auf, denn je drei ankommende Sauerstoffionen wandeln nach Abgabe ihrer Ladung zwei Moleküle Aluminium zu einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molekül um, das an der Grenzschicht zum Muttermaterial entsteht. Anfangs wächst die Oxydkalotte sehr schnell, dann immer langsamer, denn 1. nimmt der Strom mit der Zeit ab und 2. ist der Radius der Kalotte nur der dritten Wurzel der entstandenen Materialmenge proportional. Hingegen erfolgt das Aufweiten der Pore und das Nacheilen des Elektrolyten mit ziemlich konstanter Geschwindigkeit. In Fig. 25 ist der Vorgang graphisch dargestellt. Der Kuppenradius ( $r$ ) wächst mit der dritten Wurzel der Zeit, die Lösungstiefe ( $d$ ) proportional. Die Verteilung der Spannung auf Grundsicht und Gassicht hat zur Zeit des Schnitt-

punktes beider Kurven wieder die Ausgangsverteilung angenommen, die Grundschrift ist also wieder mit der Durchschlagsspannung belastet. Auf der Ordinate mißt man die maximale Dicke der Grundschrift, auf der Abszisse die Zeitdauer des periodischen Vorganges. Der Winkel der Geraden gegen die Zeitachse entspricht der Lösungsgeschwindigkeit, je kleiner also diese ist, desto dicker wird die Grundschrift und desto langsamer geschieht die Durchschlagsfolge. Auch eine Vergrößerung der Stromdichte läßt die Kalotte schneller wachsen und damit eine größere

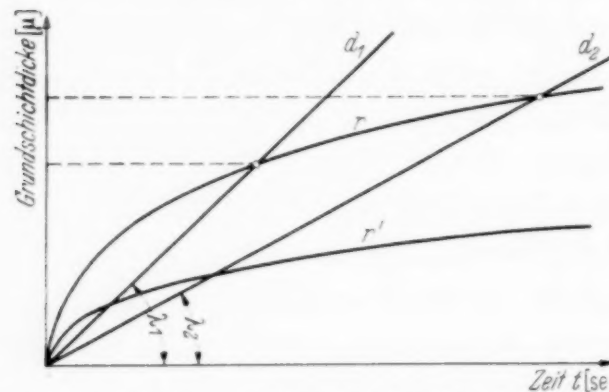


Fig. 25. Entstehung und Durchschlag einer Oxydkalotte.

Grundschichtdicke erreichen. Zum Durchschlag einer dickeren Grundschrift gehört dann natürlich eine höhere Spannung. Die Grundschriftdicke und die dieser entsprechenden Durchschlagsspannung muß nach der genannten Anschauung mit der dritten Wurzel der Formierungsstromdichte ansteigen. In Fig. 23 und 24 gleichen sich tatsächlich die Kurven  $U_F = f(j)$  stark einer solchen Kurve an. Die Abweichung rührt davon her, daß die Grundschriftdicke nur der Hauptverbraucher der Spannung ist, Gasleitung und Elektrolyt aber noch in Reihe liegen und den Charakter der Kurve mehr ohmsch machen.

In Wirklichkeit stehen sehr viele Poren nebeneinander und die Oxydkuppen können sich von den einzelnen Fußpunkten aus nicht willkürlich und unabhängig voneinander entwickeln. Die Kontinuität des Wachstumsvorganges verlangt ein Gleichgewicht der Poren gegeneinander und eine Beziehung, die eine willkürliche oder gestörte Porenanordnung wieder stabilisiert, derart, daß sich Wachstum und Wachstumsraum der Poren untereinander angleichen.

Ein enger Porenabstand hängt mit einer niederen Formierungsspannung zusammen und diese wiederum bedingt eine dünne Grundschrift bzw. einen kleinen Kuppenradius.

Fig. 26 soll nun den Zusammenhang zwischen Grundschriftdicke und Porenabstand klären: Mehrere Poren seien durch den Gleichgewichtsvorgang in gleichen Abstand voneinander gebracht. Zum Zeitpunkt (1) entwickelt sich jede Oxydkuppe ungestört. Im Zeitpunkt (2) haben sich die Kuppen berührt und der Durchschlag wird infolge der Spitzenwirkung bevorzugt zu der Berührungskante erfolgen. Im Falle des Gleichgewichts-

Grundschichtdicke erreichen. Zum Durchschlag einer dickeren Grundschrift gehört dann natürlich eine höhere Spannung.

Die Grundschriftdicke und die dieser entsprechenden Durchschlagsspannung muß nach der genannten Anschauung mit der dritten Wurzel der



zustandes muß der Fußpunkt der neuentstandenen Pore dem weiterwachsenden Oxyd die gleichen Raumbedingungen gewähren, als der vorhergehende Ausgangspunkt. Daraus ergibt sich die Winkelbedingung:

$$\alpha = \beta = 90^\circ.$$

Außerdem steht der Porenabstand mit der Grundschiebtdicke in dem einfachen Zusammenhang:

$$d = \sqrt{2} \cdot r.$$

Ungleiche Porenabstände gleichen sich durch die Raumwinkelbedingung aus und dadurch ist ein gleichmäßiges Vorschreiten der Wachstumsfront gewährleistet.

Fig. 27 veranschaulicht eine Konsequenz dieser Anschauung: Die Pore dringt ursprünglich in Zickzack-

sprüngen vor. Die Sprünge sind sehr kurz und die Ecken verrunden sich hinterher bei der Aufweitung der Pore durch Lösung. Im Schliffbild erscheint daher die Pore als Gerade, doch ist ihre Verseilung mit anderen Poren durch das Springen des Durchschlagskanals hinter die Schliffebene offenbar.

#### *Der Verlauf der Formierung einer Aluminiumplatte.*

1. Bedeckung der Fläche mit einer gleichmäßigen dünnen, sich allmählich verstärkenden Oxydhaut. Trennung derselben vom Elektrolyten durch Gashaut. Wenn die angelegte Spannung ausreicht (sogenannte Mindestspannung) die entstandene Oxydschicht zu durchschlagen, ist

2. für den Weiterverlauf des Prozesses die Lösungsfähigkeit des Elektrolyten entscheidend. Vermag dieser die in willkürlicher Verteilung entstandenen Durchschlagporen aufzuweiten, dann entstehen „dicke“ Oxydschichten nach dem oben beschriebenen Vorgang. Vermag er die entstandenen Poren nicht aufzuweiten, dann entstehen trotz eines Funken-spieles, das beim Überschreiten einer bestimmten Spannung (Maximalspannung) einsetzt, nur die „dünnen“ Schichten.

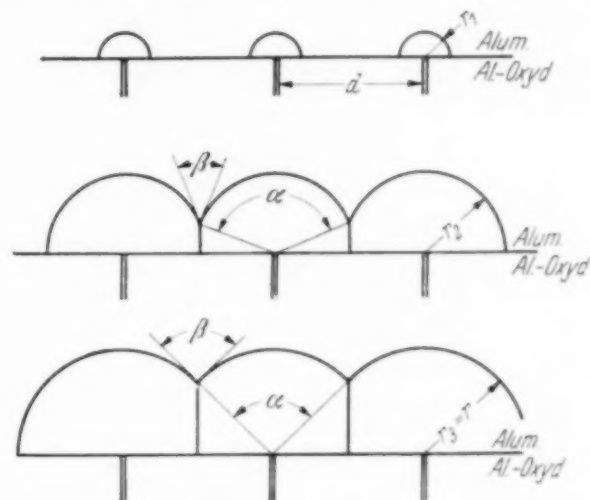


Fig. 26. Grundschiebtdicke und Porenabstand.

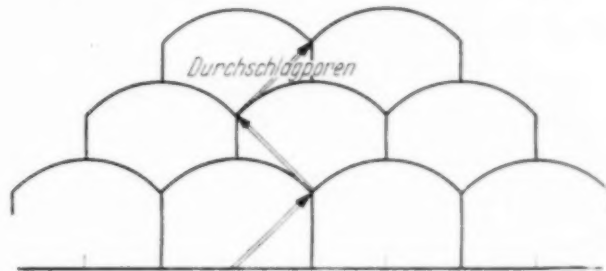


Fig. 27. Vordringen der Durchschlagpore.

*Der anormale Spannungsverlauf bei Formierungsbeginn.*

Nach Beginn der Formierung durchläuft die Formierungsspannung immer erst ein relatives Maximum, wie in Fig. 28 dargestellt. Diese Grundform ist vom Elektrolyten, sofern dieser das Oxyd löst, unabhängig. Der Effekt ist bei jeder Neuformierung oder Formierungsfortsetzung nach einiger Pause zu beobachten, nicht tritt er dagegen auf bei kurzer Stromunterbrechung. Nach der Theorie erklärt sich dieses wie folgt:

Das Muttermetall überzieht sich mit einer dünnen homogenen Oxydschicht, die bei Erreichen der Spannung  $U'$  stellenweise durchschlägen wird.

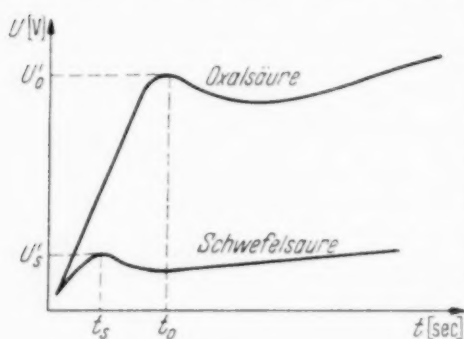


Fig. 28.

Die Durchschlagstellen sind solche größerer Leitfähigkeit, und deswegen sinkt der Gesamtwiderstand der Schicht wieder, bei konstant gehaltener Stromdichte damit die an ihr liegende Spannung. Sie steigt erst wieder, wenn aus anderen Gründen, z. B. Vergrößerung der Porenlänge, der Widerstand der Schicht wieder zunimmt. Hat der Elektrolyt in einer Pause hinreichend

Zeit, die Grundsicht vollständig aufzulösen, verläuft der Vorgang wie bei einer Erstformierung, bei einer kurzen Unterbrechung hingegen ist dies nicht der Fall und der Effekt kann nicht auftreten.

Aus der Zeit bis zum Erreichen des Spannungsmaximums, der durchgeflossenen Strommenge und dem Formierungskoeffizienten berechnet sich die Dicke der entstandenen Oxydschicht gerade so groß, wie sie sich aus Grundsichtkapazität und aus der gleichfalls theoretisch ermittelten Porenabstandsbeziehung errechnet, bei 4% Oxalsäureelektrolyt zu etwa  $\frac{1}{10} \mu$ . Hier ist die Zeit groß, entsprechend der dickeren Grundsicht, bei Schwefelsäure ist beides kleiner.

Es kann als besondere Stütze der Anschauungen angesehen werden, daß die *Bestimmung der Grundsichtdicke auf drei voneinander unabhängigen Wegen zu demselben Ergebnis geführt hat.*

*Rückblick.*

Wir belegen in dieser Arbeit die aus grundsätzlichen physikalischen Überlegungen gewonnene Auffassung, daß sich alle elektrolytisch auf Aluminium erzeugbaren Oxydschichten in ein gemeinsames Entstehungsprinzip einordnen lassen. Von entscheidendem Einfluß auf die Art der entstehenden Schicht sei die *Rücklösungsgeschwindigkeit* des gebildeten Oxydes im Formierungselektrolyt selbst.

Abhängig vom Elektrolyten und seiner Lösungskraft werden eingangs drei Grundtypen von Oxydschichten festgestellt. Ist die Rücklösungsgeschwindigkeit größer als die Bildungsgeschwindigkeit, dann erhalten wir keine Schicht, aber eine starke Glättung des Ausgangsmaterials, im anderen Extremfall, die Rücklösungsgeschwindigkeit ist nahezu Null, entstehen die „dünnen“ Oxydschichten. Die erkenntnismäßig größte Ausbeute gewährt uns die Untersuchung des Zwischengebietes, die mit Elektrolyten „mittlerer“ Lösungskraft wachsenden „dicken“ Eloxalschichten. Es wird hierbei das durch Lösung während der Formierung verlorengelassene Oxydmaterial gemessen, die Art und das Ausmaß der Wasseranlagerung innerhalb der Schicht bestimmt, wie schließlich aus einer großen Zahl mikroskopischer Untersuchungen der Aufbau einer fertig formierten Schicht grundsätzlich wie in seinen Varianten erkannt. Wir finden: *Lösungskraft des Elektrolyten, Formierungsspannung, Porendimensionen und -zahlen stehen in sich gegenseitig bedingender Beziehung zueinander.*

Die Frage, wie die Oxydschichten wachsen, klären weitgehend Wechselstromuntersuchungen. Die Formierungszelle wird dabei als ein Zweig einer mit Gleich- und Wechselstrom gleichzeitig arbeitenden Brücke geschaltet. Die Gleichspannung an der Zelle ist vielfach höher als die entsprechende Wechselspannung und dient als eigentliche Formierungsbasis. Der Wechselstrom ist ein sich überlagernder Tester, dessen Phasenwinkel zwischen Strom- und Spannungsvektor bestimmt wird. Die Frequenz wird dabei geändert, ebenso wie die Stromdichte des Gleichstromes. Durch den Charakter und die Abhängigkeit des Phasenwinkels von der Frequenz wie durch andere zusätzliche Versuche werden wir zu folgender Erkenntnis des Aufbaues einer Eloxalschicht während der Formierung geführt: Drei Zonen verschiedenen physikalischen Geschehens sind zu unterscheiden: 1. Unmittelbar über dem Aluminium besteht eine kompakte Schicht aus  $\gamma$ -Aluminiumoxyd, die unter höchsten Feldstärken steht. 2. Über dieser Schicht befindet sich eine Hochdruckgasschicht mit unselbständiger Ionenleitung. Diese Gasleitung befindet sich in Poren, die durch Durchschlagsvorgänge entstanden sind. 3. Gegen den Elektrolyten hin werden diese Poren durch Lösung aufgeweitet und vom Elektrolyten erfüllt.

Das völlige Zusammenpassen der elektrischen mit den optischen und chemischen Versuchsergebnissen ermöglicht die Darlegung einer Schichtgenetik.

„Durchschläge durch die Grundschicht zeichnen den Weg der Poren als feinste Kanäle vor. In den feinen Poren entsteht die Gasleitung. Der Elektrolyt weitet die Poren durch Lösung auf und rückt dem Aufweiten

entsprechend nach. Andererseits wächst die Grundsicht in dem gleichen Zeitraum, so daß ein Wettlauf zwischen dem Wachstums- und dem Lösungsvorgang entsteht. Erhöhung der Stromdichte begünstigt den ersteren, der Lösungskraft den zweiten Faktor. Erhöhte Stromdichte ist mit erhöhter Erwärmung verbunden, die eine Vergrößerung der Lösungskraft bewirkt, der Sekundäreffekt kann durch besondere Kühlung zurückgehalten werden. Die äußere Spannung an der Schicht ist maßgeblich bedingt durch den Spannungsabfall an der Grundsicht."

Die Genetik erlaubt die experimentellen Zusammenhänge zwischen der Formierungsspannung, der Lösungskraft des Elektrolyten und den Porenabmessungen untereinander, wie auch im Zusammenhang mit anderen Beobachtungen, wie Härte, chemischer Resistenz, Lichteffekten u. a. zu erklären. Die Anschauung findet in der Möglichkeit, diese absolut voneinander unabhängigen Einzelpunkte vernünftig zusammenreihen zu können, eine starke Stütze.

Herrn Prof. W. O. Schumann, der mir bei der Durchführung dieser Arbeit stets mit wohlwollender Kritik und seinem umfassenden Wissen freundlich zur Seite stand und ihre Durchführung an seinem Institut ermöglichte, schulde ich wärmsten Dank.

Ferner habe ich zu danken der Notgemeinschaft deutscher Wissenschaft, mit Hilfe deren Eigentums mir wichtige Untersuchungen durchführbar wurden. Endlich versagt mir leider der Raum, die namentliche Dankeserstattung an jene Herren, die mir bei meinen oft in andere Gebiete der Naturwissenschaften übergreifenden Untersuchungen wertvolle Unterstützung geliehen haben.



## Durchschlagssenkung für Luft von Atmosphärendruck\*).

Von C. Brinkmann, Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1938.)

Unter Zuhilfenahme des Funkenlichtes zur Fremdionisierung wird die Durchschlagssenkung bei Atmosphärendruck gemessen. Da der Fremdstrom zweckmäßigerweise durch den Abstand der Lichtquelle geändert wird, mußte als Vorarbeit die Absorption der Strahlung in Luft bestimmt werden. Die photoionisierende Wirkung eines Funkens sinkt bei Benutzung von Zink- oder Kupferfunkenstrecken praktisch quadratisch, bei Benutzung von Aluminiumfunkenstrecken infolge beträchtlicher Luftabsorption stärker als quadratisch mit der Entfernung ab. Es ergibt sich, daß die Durchschlagssenkung in Abhängigkeit von der Intensität der Bestrahlung bei kleiner Fremdstromdichte das Rogowski-Fuckssche Wurzelgesetz befolgt.

1. *Geschichtliche Übersicht und Ziel.* Eine Erniedrigung der Durchschlagsspannung bei Bestrahlung konnte mit der ursprünglichen Townsend'schen Theorie nicht erklärt werden. Erst auf Grund einer Erweiterung dieser Theorie war man hierzu imstande. Rogowski, Fucks und Wallraff<sup>1)</sup> haben unter der Voraussetzung, daß sich die  $\gamma$ -Ionisierung mit der Feldstärke ändert, folgende Gesetzmäßigkeiten angegeben:

1. Für außerordentlich kleine Bestrahlungen (Fremdstromdichte  $i_0 \rightarrow 0$ ) fällt die Anfangscharakteristik mit dem Entladungsstrom  $i$  linear ab<sup>2)</sup>:

$$\frac{\Delta U_d}{U_d} = K_1 i, \quad (I)$$

2. Die Durchschlagssenkung  $\Delta U_d$  steigt bei schwachen Bestrahlungen proportional der Wurzel aus der Fremdionisierung an:

$$\frac{\Delta U_d}{U_d} = K_2 \sqrt{i_0}, \quad (II)$$

3. Der Durchschlagsstrom  $i_d$  ergibt sich als proportional der Wurzel aus der Fremdstromdichte:

$$i_d = \frac{K_2}{2 K_1} \sqrt{i_0} \quad (III)$$

( $K_1, K_2 = \text{Konstanten}$ ,  $U_d = \text{Durchschlagsspannung}$ ).

\*) Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit sind ausführlicher mitgeteilt im Arch. f. Elektrotechn. **33**, 121, 1939.

<sup>1)</sup> W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn. **29**, 326, 1935; W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **102**, 183, 1936. — <sup>2)</sup> Vgl. W. Rogowski u. A. Wallraff, a. a. O.

Es hat sich später herausgestellt, daß diese Gesetzmäßigkeiten darauf beruhen, daß zu den *proportionalen* Eigenenerregungen, die neben den Fremd-erregungen ( $i_0$ ) auftreten und die die Townsendsche Theorie von jeher berücksichtigt hatte, auch noch *quadratische* Eigenenerregungen hinzukommen. Diese sind anfänglich durch Änderung der  $\gamma$ -Ionisierung begründet worden. Es muß aber auch jede andere quadratische Eigenenerregung, ganz gleichgültig, von welchen Ursachen sie herrührt, formal zu denselben Gleichungen führen<sup>1)</sup>.

Schade<sup>2)</sup> fand bei Argon, dem bei Nickelkathoden ein praktisch konstanter  $\gamma$ -Koeffizient zukommt und bei dem daher der von Rogowski, Fuicks und Wallraff anfänglich angeführte Grund für eine Absenkung ausbleiben sollte, recht merkbare Absenkungen. Er änderte das Townsendsche Ionisierungsgesetz durch Hinzufügung eines ebenfalls quadratischen Gliedes ab<sup>3)</sup> und konnte auf dieser Grundlage auch obige Gesetzmäßigkeiten begründen.

Später haben Rogowski und Wallraff<sup>4)</sup>, zurückgreifend auf einen Gedanken von Compton und Morse<sup>4)</sup>, darauf hingewiesen, daß bei Feldverzerrungen eine Änderung der Elektronenionisierung zu erwarten ist, die ebenfalls zu quadratischen Eigenenerregungen führt. All diese Betrachtungen haben den genannten Ableitungen eine erweiterte Grundlage gegeben, und dadurch ist das Interesse an ihrer experimentellen Prüfung gewachsen.

Die genaueste Untersuchung stammt von Schade (vgl. oben), der die obigen Gesetzmäßigkeiten in Argon bei Drucken von 10 Torr und Spannungen von etwa 200 Volt mit einer geradezu verblüffenden Genauigkeit bestätigen konnte. Auch spätere Untersuchungen von Schöfer<sup>5)</sup> haben bei Argon wieder zu demselben Ergebnis geführt. Von Rogowski und Wallraff<sup>6)</sup> rührt (geschichtlich den vorigen Arbeiten vorangehend) eine Messung in Luft von Atmosphärendruck her, die allerdings nicht bei Dauerbestrahlung, sondern bei stoßweiser Bestrahlung mit Funken durchgeführt wurde. Diese Ergebnisse bestätigten auch bis zu einem gewissen Grade das Wurzelgesetz. Indessen haben Rogowski und Wallraff bei Bestimmung der aufgestrahlten Intensität von Absorption abgesehen und (dem optischen Entfernungsgesetz entsprechend) ein quadratisches Verhalten des Photostromes mit

<sup>1)</sup> W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **108**, 1, 1938. —

<sup>2)</sup> R. Schade, ebenda **105**, 595, 1937. — <sup>3)</sup> R. Schade, ebenda **108**, 353, 1938. — <sup>4)</sup> K. T. Compton u. P. M. Morse, Phys. Rev. **30**, 305, 1927. —

<sup>5)</sup> R. Schöfer, ZS. f. Phys. **110**, 21, 1938. — <sup>6)</sup> W. Rogowski u. A. Wallraff, ebenda **97**, 758, 1935.

dem Abstand zwischen Zünd- und Meßfunkenstrecke angenommen. Sie haben daher ihre Messungen auch mit diesem Vorbehalt veröffentlicht. Es ging damals in erster Linie darum, zu zeigen, daß die anderen im Schrifttum noch genannten Gesetzmäßigkeiten, die teilweise ein proportionales Absinken mit der Fremdstromdichte oder eine Abhängigkeit mit der Potenz  $2/3$  angaben, im vorliegenden Falle nach dem Experiment nicht in Frage kommen und daß die größere Wahrscheinlichkeit für das Wurzelgesetz spricht. Dazu reichte die damalige Genauigkeit aus.

Im folgenden hat der Verfasser diese Lücke, die bei den Messungen von Rogowski und Wallraff noch übrigblieb, ausgefüllt. Auf Grund von Messungen über die Intensität der Photoionisierung<sup>1)</sup> bei Änderung des Abstandes wurden (nunmehr unter Berücksichtigung etwaiger Absorption) die Untersuchungen von Rogowski und Wallraff wiederholt. Auch diese Ergebnisse führten wieder, wie sich zeigen wird, auf das Wurzelgesetz innerhalb der erzielbaren Genauigkeit zurück.

2. *Absorption der photoionisierenden Funkenstrahlung durch Luft.* Die atmosphärische Luft absorbiert nach Kreusler<sup>2)</sup> erst diejenigen Lichtstrahlen merklich, deren Wellenlängen unterhalb von etwa 200 m $\mu$  liegen. Nach Kreusler gilt beispielsweise für Luft von 760 Torr und 0° C für die Wellenlänge von 186 m $\mu$  der Absorptionskoeffizient  $\alpha = 0,00447 \text{ cm}^{-1}$ , während für  $\lambda = 193 \text{ m}\mu$  noch keine Absorption nachgewiesen werden konnte. Die Absorption ist hauptsächlich dem Sauerstoff zuzuschreiben, dessen hier in Betracht kommendes absorbierendes Bandensystem, nämlich das Schumann-Runge-Füchtbauersche Bandensystem, zu einem Elektronensprung von 6,1 Volt gehört. Die Absorption des Stickstoffs tritt bei diesen Wellenlängen noch zurück. Zur Vervollständigung der Übersicht seien noch die von Kreusler angegebenen Absorptionskoeffizienten von Sauerstoff und Stickstoff mitgeteilt:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{186 \text{ m}\mu} &= 0,02057 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha_{193 \text{ m}\mu} &= 0,00336 \text{ cm}^{-1} \\ \alpha_{186 \text{ m}\mu} &= 0,00110 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{für Sauerstoff,} \\ \\ \text{für Stickstoff.} \end{array}$$

<sup>1)</sup> C. Brinkmann, Arch. f. Elektrotechn. **33**, 1, 1939. — <sup>2)</sup> H. Kreusler, Ann. d. Phys. **6**, 412, 1901. — Vgl. auch über die Absorption des Sauerstoffs: W. Weizel, Handb. d. Experimentalphys., Ergänzungswerk I, S. 366; W. de Groot u. F. M. Penning, Handb. d. Phys. XXIII, 1, 2. Aufl., S. 127. Dort sind auch weitere Schrifttumsangaben verzeichnet. (Über die Absorption des Sauerstoffs bei höheren Temperaturen liegen Untersuchungen vor von H. v. Wartenberg, Phys. ZS. **11**, 1168, 1910 und C. Füchtbauer u. E. Holm, ebenda **26**, 345, 1925.)

Für Wellenlängen weiter unterhalb 186 m $\mu$  müssen noch merklich höhere Absorptionskoeffizienten angenommen werden. Wir sind hierüber zwar nicht für Luft und die für uns in Betracht kommende Zimmertemperatur unterrichtet, wohl aber für Sauerstoff und für Temperaturen von 1220° C und höher durch eine Arbeit von v. Wartenberg<sup>1)</sup>.

Um dem Leser den Überblick zu erleichtern, sind in Fig. 1 die bekannten Wartenbergschen und Kreuslerschen Ergebnisse an Sauerstoff wiedergegeben. Entsprechend der Anregung höherer Schwingungsniveaus mit wachsender Temperatur verschiebt sich bei den Versuchen v. Warten-

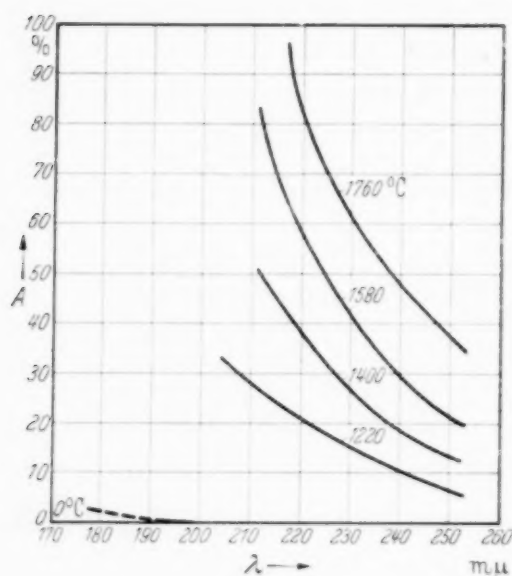


Fig. 1. Absorption des Sauerstoffs für 1 cm Schichtdicke nach Kreusler und v. Wartenberg (Dichte bezogen auf 760 Torr und 0° C).

bergs die Absorption nach längeren Wellenlängen hin<sup>2)</sup>. Den groben Zügen, d. h. also dem Verlauf nach kann man aber den von v. Wartenberg bei 1220° C experimentell gefundenen Anstieg auch auf die Absorption für Luft bei Zimmertemperatur übertragen, natürlich unter geeigneter Verschiebung in der Wellenlängenskala. Da aber aus den Versuchen v. Wartenbergs hervorgeht, daß die Absorption mit abnehmender Wellenlänge um so steiler ansteigt, je höher die Temperatur ist, so muß der bei v. Wartenberg für 1220° C gemessene Anstieg für Zimmertemperatur eine obere Grenze darstellen.

Einen Anhalt über den Anstieg der Absorption mit abnehmender Wellenlänge bei Zimmertemperatur vermitteln bereits die oben angegebenen Kreuslerschen Werte für Sauerstoff.

Berücksichtigt man, daß die Elektronenausbeute bei kurzen Wellenlängen stärker ausfällt als bei längeren, daß also gerade die von der Luftabsorption beeinflussten Strahlen besonders wirksam sind, so wird ohne weiteres klar, daß die Luftabsorption die Photoionisierung ganz beträchtlich schwächen kann. Von Bedeutung ist dann, ob das Licht einer Strahlungsquelle (eines Funkens) Linien oberhalb 200 m $\mu$  enthält oder nicht. Besitzt es nur oder im wesentlichen nur Wellenlängen oberhalb etwa 200 m $\mu$ , so ist die Absorption durch Luft für unsere Zwecke zu vernachlässigen.

<sup>1)</sup> H. v. Wartenberg, a. a. O. — <sup>2)</sup> Vgl. auch C. Füchtbauer u. E. Holm, a. a. O.



Man wird erwarten müssen, daß alsdann die Photoemission einer durch Funkenlicht bestrahlten Kathode praktisch umgekehrt proportional mit dem Quadrat der Entfernung der Lichtquelle abnimmt. Enthält das Licht der Strahlungsquelle aber Wellenlängen, die besonders weit ins Ultraviolett hinein, also noch unterhalb 200 m $\mu$  reichen, dann muß die Photoemission einer bestrahlten Kathode rascher als quadratisch mit der Entfernung von der Strahlungsquelle abfallen. In sehr großen Entfernungen, wenn die kurzwelligen Komponenten der Strahlung absorbiert sind, muß aber schließlich wieder eine quadratische Abhängigkeit beobachtet werden.

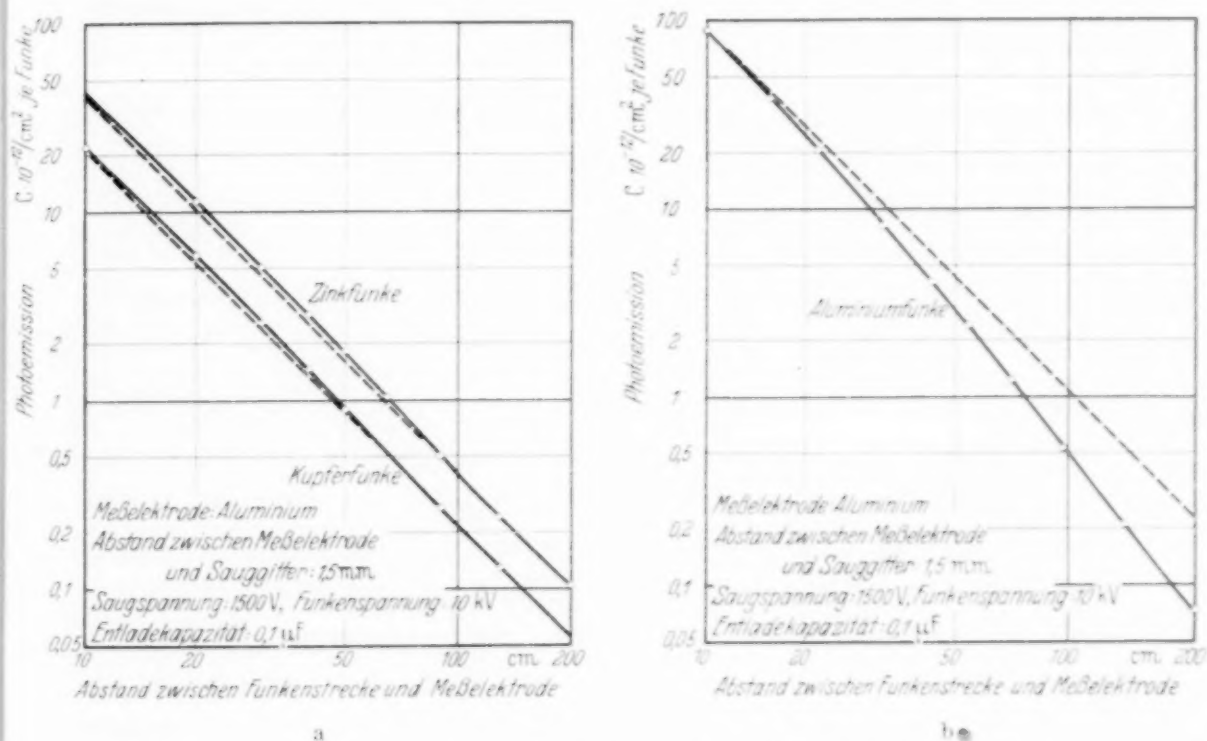


Fig. 2. Photoemission des elektrischen Funkens in Abhängigkeit von der Entfernung bei verschiedenen Elektrodenwerkstoffen der Funkenstrecke.

Die in dieser Richtung durchgeführten Untersuchungen bestätigen dies. Bei Verwendung von Zink- oder Kupferelektroden für den bestrahlenden Funken ergibt sich tatsächlich eine Abstandsabhängigkeit der Photoionisation, die vom quadratischen Entfernungsgesetz kaum merklich abweicht, dieses in größeren Entfernungen ( $D > 100 \text{ cm}$ ) sogar sehr genau befolgt (Fig. 2 a)<sup>1</sup>. Das zeigt, daß diese Funken in dem für die Luftabsorption in Betracht kommenden Bereich ( $\lambda < 200 \text{ m}\mu$ ) keine wesentlichen Spektrallinien mehr aufweisen. Ganz anders ist es beim Aluminium-

<sup>1</sup>) In den graphischen Darstellungen von Fig. 2 entspricht der quadratischen Abhängigkeit eine unter 45° gegen die Achsen geneigte Gerade, die hier jeweils gestrichelt wiedergegeben ist.

funken. Die hohe photoionisierende Wirkung dieses Funkens ist darauf zurückzuführen, daß er gerade im ganz kurzwelligen Gebiet ( $\lambda < 200 \text{ m}\mu$ ) noch recht intensive Linien besitzt. Die Folge davon aber ist, daß seine photoelektrische Wirkung von der Luftabsorption stark beeinflusst wird. Auch dies haben die Untersuchungen deutlich gezeigt (Fig. 2b). Die bei kleinen Abständen äußerst wirksamen sehr kurzwelligen Linien werden von größeren Luftschichten derart absorbiert, daß die Abstandsabhängigkeit der Elektronenausbeute des Aluminiumfunkens, wie man aus Fig. 2b sieht, weit höher als quadratisch ist. Die besprochene, in größeren Entfernungen zu erwartende quadratische Abhängigkeit wurde in dem durchgemessenen Bereich bis 2 m noch nicht erreicht.

Hinzugefügt sei noch, daß die photoionisierende Wirkung der Quarzglas-Quecksilberlampe anfänglich auch weit stärker als quadratisch abnimmt, aber im Abstände von etwa 2 m bereits in die quadratische Abhängigkeit übergeht. Die für die überquadratische Abhängigkeit verantwortlichen Linien, unter denen insbesondere die zweite Resonanzlinie des Hg-Dampfes ( $\lambda = 184,9 \text{ m}\mu$ ) in Betracht kommen dürfte, sind somit also im Abstände von 2 m praktisch vollkommen absorbiert.

3. *Ergebnisse der Messung der Zündspannungssenkung.* Für die Untersuchung der Zündspannungsabsenkung wurden die Funkenstrecken, sowohl die bestrahlende (Zündfunkenstrecke) als auch die bestrahlte (Meßfunkenstrecke), auf einer optischen Bank angeordnet, so daß ihr gegenseitiger Abstand leicht geändert werden konnte. Eine Änderung der Fremdionisierung wurde (wie bei Rogowski und Wallraff) dadurch herbeigeführt, daß in einfacher Weise der Abstand zwischen diesen Funkenstrecken geändert wurde. Als Ionisationsquelle kam aus naheliegenden Gründen (hohe Photoelektronenausbeute, quadratische Abstandsabhängigkeit) (siehe Fig. 2a) ein Zinkfunke zur Verwendung mit einer Durchschlagsspannung von 10 kV, der aus einer Kapazität von  $0,1 \mu\text{F}$  gespeist wurde. Für die Meßfunkenstrecke (Durchschlagsspannung: 5 bis 10 kV; Entladekapazität:  $0,1 \mu\text{F}$ ) kamen (außer anderen) Kugelelektroden von 50 mm Durchmesser zur Verwendung. Beide Funkenstrecken wurden aus völlig getrennten Gleichrichteranlagen beliefert. Die Durchschlagsspannungen der Funkenstrecken wurden an statischen Voltmetern (Bauart Starke-Schroeder) abgelesen. Eine Messung ging so vor sich, daß zunächst die Durchschlagsspannung der Meßfunkenstrecke ohne Bestrahlung gemessen bzw. eingestellt wurde; dann war die Spannung dieser Funkenstrecke zu verringern und der Zündkreis einzuschalten. Während jetzt periodisch die Durchschläge

der Zündfunkenstrecke erfolgten, wurde die Spannung der Meßfunkenstrecke langsam erhöht, bis auch hier der Durchschlag einsetzte. Die hier interessierende Durchschlagssenkung ist dann die Differenz der bei Bestrahlung und ohne Bestrahlung gemessenen Durchschlagsspannungen.

Die Ergebnisse von Fig. 3 und 4 zeigen, daß die Zündspannungserniedrigung bei Atmosphärendruck zunächst weitgehend genau mit der Wurzel<sup>1)</sup> aus der Fremdstromdichte ansteigt und schließlich bei größeren Ionisierungsintensitäten in eine geringere Abhängigkeit übergeht. Die gemessenen Werte zeigen naturgemäß eine gewisse Streuung, gruppieren sich aber zwanglos um die von der Theorie bei der vorliegenden logarithmischen Auftragung geforderte Gerade. Diese Ergebnisse stehen durchaus in Übereinstimmung mit denen

von Rogowski und Wallraff (siehe oben), die hierdurch allerdings eine Erweiterung und Verbesserung erfahren.

Bestrahlt man nämlich nicht mit Zinkfunken, sondern mit Aluminiumfunken, so muß sich die überquadratische Abstandsabhängigkeit der Photoionisierung des Aluminiumfunken in einer größeren Steilheit der Kurven bemerkbar machen. Dies zeigt deutlich die ausgezogene Kurve von Fig. 4b, die unter sonst vollkommen gleichen Bedingungen wie die Kurve von Fig. 4a aufgenommen wurde. Für diese Meßreihe ist der Abszissenmaßstab nur hinsichtlich des Abstandes richtig, nicht aber hinsichtlich der Intensität. Berücksichtigt man aber den beim Aluminiumfunken auftretenden Einfluß der Luftabsorption (vgl. Fig. 2b), so lassen sich auch diese Messungen in die bei geringen Ionisierungsintensitäten auftretende reine Wurzelabhängig-

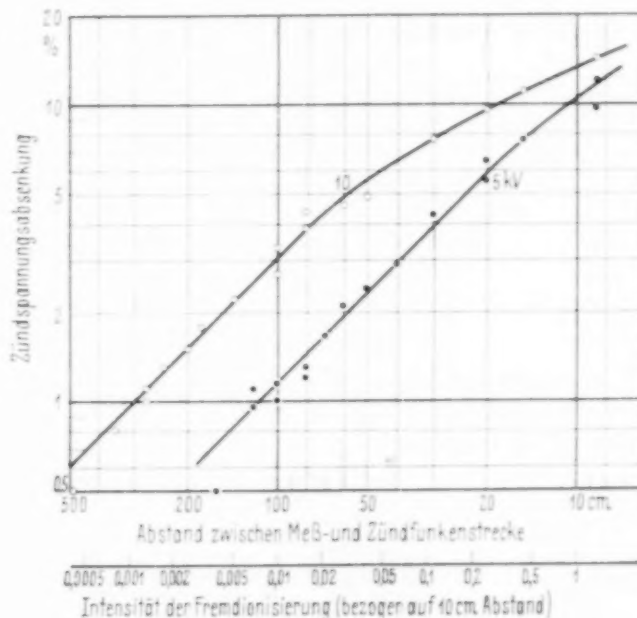


Fig. 3. Zündspannungsabsenkung an einer Aluminiumfunkenstrecke in Abhängigkeit von der Fremdionisierung.

Zündfunkenstrecke: Zinkkugeln 15 mm Durchmesser ( $U_F = 10$  kV;  $C_F = 0,1$   $\mu$ F); Meßfunkenstrecke: Aluminiumkugeln 50 mm Durchmesser ( $U_F = 5$  bzw.  $10$  kV;  $C_F = 0,1$   $\mu$ F).

<sup>1)</sup> Dem Wurzelgesetz entspricht bei der gewählten Auftragung eine unter  $45^\circ$  gegen die Achsen geneigte Gerade.

keit (vgl. die gestrichelte Kurve von Fig. 4b, die auf den Abszissenmaßstab für die Intensität bezogen ist) überführen. Die mit Zink- und Aluminiumfunken erhaltenen Ergebnisse für Absorption und Absenkung stützen sich somit gegenseitig. Die seinerzeit von Rogowski und Wallraff festgestellte geringe Abweichung vom Wurzelgesetz ist nunmehr unter Berücksichtigung der in gewissen Fällen durch Luftabsorption verursachten nicht-

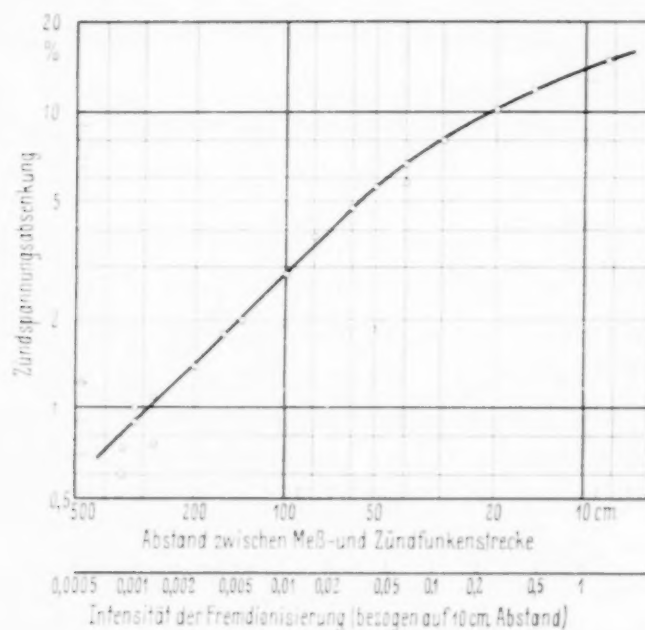


Fig. 4 a. Zündspannungsabsenkung an einer Messingfunkenstrecke in Abhängigkeit von der Fremdionisierung.

Zündfunkenstrecke: Zinkkugeln 15 mm Durchmesser ( $U_F = 10$  kV;  $C_F = 0,1 \mu F$ ); Meßfunkenstrecke: Messingkugeln 50 mm Durchmesser ( $U_F = 5$  kV;  $C_F = 0,1 \mu F$ ).

quadratischen Abstandsabhängigkeit der Photoionisation einer Lichtquelle behoben.

4. *Physikalische Ursachen der Absenkung.* Zum Schluß sei noch einiges über die Gründe, die zur Absenkung beitragen, mitgeteilt. Wie schon eingangs erwähnt, sind die Gesetzmäßigkeiten I bis III unter der Voraussetzung einer Änderung der  $\gamma$ -Ionisierung mit der Feldstärke abgeleitet worden. Es ist dagegen angeführt worden, daß bei Ausbleiben von Polaritätseffekten eine Änderung von  $\gamma$  mit der Raumladung nicht als Grund für die Durchschlagssenkung in Betracht kommen könne. Umgekehrt wird man aber schließen dürfen, daß, wenn Polaritätseffekte tatsächlich gemessen werden, auch Raumladungserscheinungen einen Einfluß auf die Durchschlagssenkung haben müssen. Es ist nun bekannt, daß man auch noch im schwach inhomogenen Feld solche Polaritätseffekte nachweisen



kann [vgl. Meservey<sup>1)</sup>, Uhlmann<sup>2)</sup>, Penning<sup>3)</sup>]. Sie sind auch von Schöfer<sup>4)</sup> erneut bestätigt worden. Unter diesen Umständen dürfte somit der Raumladung im allgemeinen ein gewisser Einfluß auf die Durchschlagssenkung zukommen.

Die Raumladung kann in zweierlei Hinsicht wirken. Sie kann sowohl die  $\gamma$ -Ionisierung ändern als auch die  $\alpha$ -Ionisierung. Letzteres dadurch,

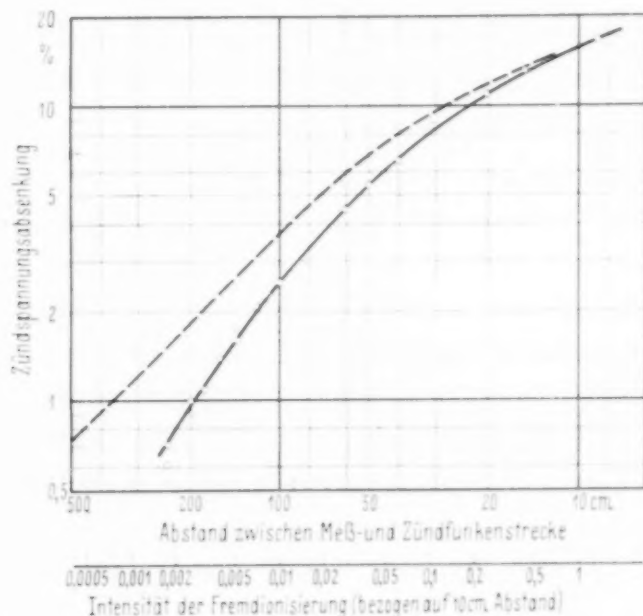


Fig. 4b. Zündspannungsabsenkung an einer Messingfunkenstrecke bei Bestrahlung mit Aluminiumfunken. (Die ausgezogene Kurve bezieht sich auf den oberen Abszissenmaßstab; die gestrichelte Kurve ist umgezeichnet und bezieht sich auf den unteren Abszissenmaßstab).

Zündfunkenstrecke: Aluminiumkugeln 15 mm Durchmesser ( $U_F = 10$  kV;  $C_F = 0,1$   $\mu$ F); Meßfunkenstrecke: Messingkugeln 50 mm Durchmesser ( $U_F = 5$  kV;  $C_F = 0,1$   $\mu$ F).

daß im inhomogenen Feld bei höherer Feldstärke an der Kathode die Elektronenionisierung vermehrt wird (vgl. oben). Auch diese Erscheinung ist proportional der Stromdichte, also proportional der Raumladung und muß nach Rogowski und Wallraff zu einer quadratischen Zusatzerregung führen. Selbst wenn in der  $\gamma$ -Ionisierung reine Lichtionisierung zum Ausdruck kommen sollte<sup>5)</sup>, so ist zwar die Elektronenauslösung an der Kathode von der Feldstärke unabhängig; ob aber die Gasanregung bei gleicher Spannung von der Feldverzerrung vollkommen unabhängig ist, kann nicht ohne weiteres

<sup>1)</sup> A. B. Meservey, Phil. Mag. **21**, 479, 1911. — <sup>2)</sup> E. Uhlmann, Arch. f. Elektrotechn. **23**, 323, 1929. — <sup>3)</sup> F. M. Penning, Phil. Mag. **11**, 961, 1931. — <sup>4)</sup> R. Schöfer, a. a. O. — <sup>5)</sup> H. Costa u. H. Raether, Naturwissensch. **26**, 593, 1938; H. Raether, ZS. f. Phys. **110**, 611, 1938.

bejaht werden. Es ist sogar wahrscheinlich, daß die Erregung der Ausgangslichtquanten von der Feldverteilung bis zu einem gewissen Grade abhängig ist. Außerdem ist besonders bei Lichtanregung nicht sicher, ob die Ergebnisse im inhomogenen Felde zwischen Zylindern ohne weiteres auf Feldverzerrungen bei ebenen Elektroden in vollem Umfange zu übertragen sind, weil beim zylindrischen Fall nicht Elektroden gleicher Größe gegenüberstehen.

Nach dem Vorigen wird man bei Vorhandensein von Polaritätseffekten einen Einfluß der Raumladung auf die Durchschlagssenkung bei ebenen Elektroden in einer gewissen Größe annehmen dürfen. Es bleibt dann allerdings die Frage, ob die gesamte gemessene Absenkung von Raumladungseffekten abhängt. Für diese Frage ist von Bedeutung, daß nach Rogowski und Wallraff (vgl. oben) ja jede quadratische Zusatzerregung zu den Gesetzmäßigkeiten I bis III führt. Es ist daher durchaus möglich, daß auch zusätzliche Ionisierungen durch Elektronendichte, wie sie Schade<sup>1)</sup> vorschlägt, mit ins Spiel kommen. Doch müssen über diese zahlenmäßigen Zusammenhänge erst tiefere Untersuchungen Aufschluß geben.

Wie dem auch sei, es zeigt sich, daß das Rogowski-Fuckssche Wurzelgesetz für die Absenkung der Zündspannung auch bei Atmosphärendruck gültig ist.

Herrn Prof. Dr.-Ing. E. h. W. Rogowski dankt der Verfasser noch für Anregung und Unterstützung seiner Arbeiten<sup>2)</sup>.

---

<sup>1)</sup> R. Schade, a. a. O. — <sup>2)</sup> Die Arbeiten wurden im Elektrotechnischen Institut I der Technischen Hochschule Aachen durchgeführt.

## Aufnahmen von kurzwelligen optischen Spektrallinien mit gebogenem Kristall als Beugungsgitter.

Von **Harald Flemberg** in Upsala.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 22. Dezember 1938.)

Fünf Spektrallinien im Wellenlängenbereich 18,5 bis 15,0 Å in den Funkenspektren F VIII, Cr XV und Fe XVII sind mit Hilfe eines Hochvakuum-spektrographen mit gebogenem Kristall als Beugungsgitter registriert worden.

Bekanntlich ist es in den letzten Jahren gelungen, mit Konkavgitterspektrographen optische Funkenspektren zu registrieren, die Linien mit Wellenlängen kleiner als 20 Å enthalten<sup>1)2)</sup>. Der Versuch lag nahe, diese extrem ultravioletten Spektren mit einem Kristall als Beugungsgitter zu registrieren. Der Verfasser hat einige Versuche in dieser Richtung gemacht, über die im folgenden ein kurzer Bericht gegeben wird. Um eine möglichst hohe Intensität zu bekommen, wurde mit gebogenem Kristall gearbeitet.

*Experimentelles.* Der Hochvakuum-spektrograph mit gebogenem Kristall nach Johann war ursprünglich für gewöhnliche Röntgenaufnahmen gebaut und ist früher beschrieben worden<sup>3)</sup>. Er wurde für die gegenwärtigen Versuche nur wenig abgeändert. Die Röntgenröhre wurde in eine Funkenkammer umgewandelt, indem Kathode und Antikathode gegen Funken-elektroden ausgetauscht wurden. Die Röntgenröhre bzw. die Funkenkammer ist mit einem besonderen Halter ausgerüstet, der eine sehr dünne Aluminium-folie trägt, die den Film gegen nicht selektiv reflektiertes Licht schützte.

Bis jetzt wurde als Gitter nur Glimmer verwendet. Der Kristallhalter war auf einem Ansatz des Plattenhalters angebracht (siehe Karlsson und Siegbahn l. c.), so daß der Kristall und die Kassette eine feste Einheit bildeten, die während der Belichtungen im Verhältnis zum Funken ein wenig gedreht wurde. Diese Drehung ist notwendig, um Belichtung wenigstens über einen Winkelbereich von 1 bis 20° zu ermöglichen. Jede Aufnahme konnte also nur einige benachbarte Linien geben. Bei den Aufnahmen wurde verschiedenes photographisches Material geprüft. Als das beste hat sich

<sup>1)</sup> B. Edlén u. F. Tyrén, ZS. f. Phys. **101**, 206, 1936. — <sup>2)</sup> F. Tyrén, ebenda **111**, 314, 1938. — <sup>3)</sup> H. Karlsson u. M. Siegbahn, ebenda **88**, 76, 1934.

Eastman Positiv-Film erwiesen. Imperial Eclipse-Platten schienen zwar etwas empfindlicher zu sein, wurden aber ziemlich schnell vom Streulicht im Spektrometer verschleiert. Versuche mit Schumann-Platten und Ilford Q-Platten verliefen wegen ähnlicher Verschleierung erfolglos.

Die Vakuumfunken wurden mit Hilfe von drei parallelgeschalteten Kondensatoren von je 0,1  $\mu\text{F}$  erhalten. Es wurde mit einer Spannung von mindestens 50 bis 60 kV gearbeitet, was unbedingt notwendig war, um diese hochionisierten Spektren zu bekommen. Das Element Fluor wurde als LiF

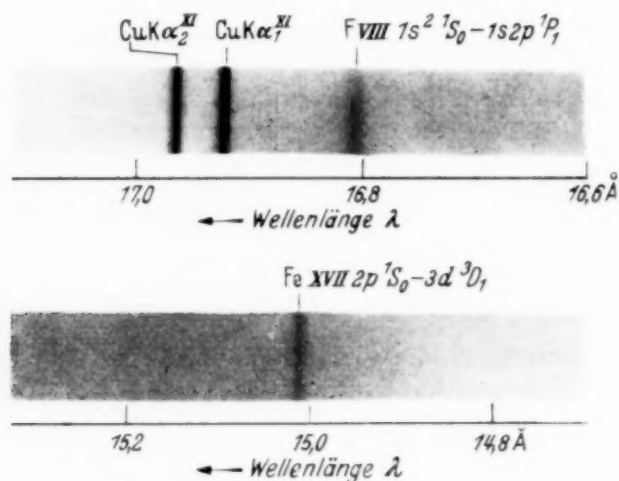


Fig. 1.

zusammen mit Borsäure in ausgebohrte Eisenstäbe eingeschmolzen und so in den Funken eingeführt. Von Eisen und Chrom wurden kleine Stäbchen aus reinem Metall als Elektroden benutzt.

*Ergebnisse.* Zwei von den erhaltenen Aufnahmen sind in Fig. 1 wiedergegeben. Das obere Spektrogramm zeigt die Linie  $1s^2 \ ^1S_0 - 1s 2p \ ^1P_1$  bei F VIII mit  $\lambda = 16,807 \text{ \AA}$ . Die Wellenlänge dieser Linie stammt ebenso wie die Wellenlänge der im folgenden angegebenen Interkombinationslinie bei F von Herrn Dr. F. Tyrén, der mir diese Werte aus einer von ihm noch nicht publizierten Arbeit gütigst zur Verfügung gestellt hat. Die Expositionsdauer betrug  $2\frac{3}{4}$  Stunden bei etwa 10 Funken pro Minute. Als Bezugslinien dienen die Röntgenlinien  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  von Cu in elfter Ordnung (Expositionsdauer: 36 Minuten bei 18 kV und 5 mA). Eine Ausmessung ergab eine Dispersion von 21 X-E./mm und eine Wellenlänge von  $16769 \text{ X-E.} = 16,803 \text{ \AA}^1$  für die Fluorlinie in guter Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Wert von Tyrén. Das untere Spektrum wurde in zwei Stunden

<sup>1)</sup> Die Ausmessung ergab die Wellenlänge in Einheiten der Kristallskala. Bei der Umrechnung auf absolutes Maß wurde folgende Beziehung benutzt:  $1000 \text{ X-E.} = 1,0020 \text{ \AA}$ .



erhalten und zeigt die Linie  $2p^1S_0-3d^3D_1$  bei Fe XVII mit  $\lambda = 15,012 \text{ \AA}^1$ ). Die Dispersion war in diesem Falle 26 X-E./mm. Diese beiden Spektrogramme wurden mit demselben Glimmerkristall und mit derselben wirksamen Kristallöffnung (8 bis 9 mm) aufgenommen. Weiter sind bis jetzt folgende Linien erhalten worden:  $2p^1S_0-3d^3D_1$  bei Cr XV [ $\lambda = 18,497 \text{ \AA}^1$ ],  $2p^1S_0-3s^3P_1$  bei Fe XVII [ $\lambda = 17,051 \text{ \AA}^1$ ] und schließlich eine Interkombinationslinie ( $\lambda = 16,951 \text{ \AA}$ ) im Fluorspektrum. Sämtliche Linien wurden auf mehreren Aufnahmen erhalten.

Dem Präfekten des Instituts, Herrn Prof. Dr. Axel E. Lindh, möchte ich meinen besten Dank sagen für wohlwollendes Interesse an meiner Arbeit und stetige Bereitwilligkeit, mir die nötige Apparatur zur Verfügung zu stellen.

*Uppsala*, Physikalisches Institut der Universität, im Dezember 1938.

---

<sup>1)</sup> Die Wellenlänge aus F. Tyrén, l. c.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

## Die Anfangscharakteristik der Townsend-Entladung in Edelgasen \*).

Von **Heinz Büttner** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Januar 1939.)

Die Charakteristik der Townsend-Entladung in reinen Edelgasen ist, wie Schade festgestellt hat, eine fallende Gerade. Um die Abhängigkeit der Neigung der Anfangscharakteristik ( $K_1$ ) vom Druck und Elektrodenabstand zu ermitteln, sind Messungen im Druckgebiet von 1 bis 20 Torr ausgeführt worden. Danach ist  $K_1$  in reinen Edelgasen in Entladungen mit konstantem  $pd$  dem Druck umgekehrt proportional. Für die Charakteristik gilt das Holmsche Ähnlichkeitsgesetz somit nicht. Bei konstantem Druck wächst  $K_1$  stärker als linear mit dem Elektrodenabstand (Fig. 4); bei konstantem Elektrodenabstand wächst  $K_1$  annähernd proportional mit dem Druck (Fig. 5).  $K_1$  ist in schwereren Gasen größer als in leichteren (Fig. 6). Messungen in Gemischen, die den Penning-Effekt aufweisen, zeigen, daß in diesen Gemischen wesentliche Abweichungen vom Paschenschen Gesetz auftreten (Fig. 7) und  $K_1$  stark vom Mischungsverhältnis abhängt (Fig. 8). Bei Gemischen mit geringen Beimengungen ist die reziproke Neigung ( $1/K_1$ ) eine lineare Funktion des Mischungsverhältnisses. Der Erklärung dieser experimentellen Ergebnisse wird die von Schade erweiterte Townsendsche Theorie zugrunde gelegt.

### 1. Einleitung.

Die von Schade<sup>1)</sup> in den Edelgasen Neon und Argon im Druckgebiet von 0,5 bis 25 Torr durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, daß die Anfangscharakteristik der Townsend-Entladung in Edelgasen eine fallende Gerade ist. Da nach der Townsendschen Theorie<sup>2)</sup> die Elektroden-spannung einer Gasentladung unabhängig von der Stromstärke sein soll, läßt sich die fallende Charakteristik nicht im Rahmen dieser Theorie erklären. Von Rogowski und Mitarbeitern<sup>3)</sup> wurde daher angenommen, daß die in die Townsendsche Theorie als Konstante eingeführte Größe  $\gamma$ , welche die Anzahl der von einem Ion im Mittel an der Kathode befreiten Elektronen angibt, feldstärkeabhängig ist. Die fallende Charakteristik ergibt sich dann als Folge der mit wachsender Stromdichte größer werdenden Raumladung und der damit verbundenen Feldstärkeerhöhung an der

\*) D 83.

<sup>1)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. **105**, 595, 1937. — <sup>2)</sup> I. S. Townsend, Handb. d. Rad. I. — <sup>3)</sup> W. Fucks, ZS. f. Phys. **92**, 467, 1934; W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn. **29**, 362, 1935; W. Rogowski u. A. Wallraff, ZS. f. Phys. **102**, 183, 1936.

Kathode. Die unter der Annahme einer Feldstärkeabhängigkeit der Größe  $\gamma$  von Rogowski und Mitarbeitern durchgeführten Berechnungen ergeben aber, wie von Schade<sup>1)</sup> gezeigt werden konnte, nur formal die experimentell gefundenen Gesetzmäßigkeiten. Aus den von Schöfer<sup>2)</sup> gemachten Untersuchungen über die Feldstärkeabhängigkeit von  $\gamma$  folgt nämlich, daß die Feldstärkeabhängigkeit der Größe  $\gamma$  mindestens um zwei Größenordnungen kleiner ist als der zur quantitativen Beschreibung der Gesetze benötigte Wert.

Daher ist von Schade<sup>1)</sup> angenommen worden, daß die bei höherer Stromdichte eintretende Begünstigung der Ionisation nicht auf die Feldstärkeabhängigkeit der Größe  $\gamma$ , sondern auf Ionisierungsprozesse zurückzuführen ist, die mit dem Quadrat der Stromdichte wachsen. Wenn  $n$  die sekundlich in der Richtung  $x$  durch den Querschnitt von  $1 \text{ cm}^2$  hindurchgehende Anzahl von Elektronen bedeutet, führt die in diesem Sinne von Schade erweiterte Townsendsche Theorie auf ein Ionisierungsgesetz von der Form

$$\frac{dn}{dx} = \alpha n + \sigma n^2. \quad (1)$$

Aus der Integration der Gleichung (1) folgt, daß im homogenen Felde  $n_0$  an der Kathode startende Elektronen nach Durchlaufen des Weges  $d$  auf

$$n = \frac{1 + \frac{\sigma}{\alpha} n}{1 + \frac{\sigma}{\alpha} n_0} n_0 e^{\alpha d} \quad (2)$$

angewachsen sind. Ihre Anzahl ist gegenüber dem aus der Townsendschen

Theorie berechneten Wert um den Faktor  $\frac{1 + \frac{\sigma}{\alpha} n}{1 + \frac{\sigma}{\alpha} n_0}$  größer, so daß sich

für die Gleichgewichtsbedingung der Townsend-Entladung die Gleichung

$$\gamma \left( \frac{1 + \frac{\sigma}{\alpha} n}{1 + \frac{\sigma}{\alpha} n_0} e^{\alpha d} - 1 \right) = 1 \quad (3)$$

ergibt, die für  $n_0 \rightarrow 0$  in die Townsendsche Zündbedingung übergeht:

$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1. \quad (4)$$

<sup>1)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. **108**, 353, 1938. — <sup>2)</sup> R. Schöfer, ebenda **110**, 21, 1938.

Zur Berechnung der Anfangscharakteristik muß die Feldstärkeabhängigkeit der Ionisierungszahl  $\alpha$  [Gleichung (1)] bekannt sein. Bezeichnet man diese Größe mit  $b$  ( $b = \frac{d\alpha}{dE}$ ) und das elektrische Elementarquantum mit  $\varepsilon$ , so ergeben die mit Hilfe der Gleichung (3) und (4) von Schade durchgeführten Berechnungen in Übereinstimmung mit den Experimenten für die Townsend-Entladung als Anfangscharakteristik eine fallende Gerade:

$$U_{\text{Volt}} = U_{0\text{ Volt}} - \frac{\sigma}{b \varepsilon \alpha} i_{\text{A cm}^2}. \quad (5)$$

Die Schwierigkeiten, die sich bei der Erklärung dieser Gesetzmäßigkeiten durch die feldstärkeabhängige Größe  $\gamma$  ergeben haben, werden somit durch die Einführung eines Ionisierungsgesetzes von der Form (1) überwunden.

In den folgenden Abschnitten wird über Untersuchungen in reinen Edelgasen und ihren Gemischen berichtet werden, die sich im einzelnen auf die Abhängigkeit der Anfangscharakteristik vom Druck, Elektrodenabstand und von dem Mischungsverhältnis erstrecken. Außerdem werden die über die Zündspannung in Gemischen gemachten Beobachtungen mitgeteilt.

## 2. Gasreinigung, Meßapparatur und Meßmethoden.

Um die Anfangscharakteristik einer Gasentladung messen zu können, muß die Brennspannung an den Elektroden mindestens bis auf  $0.5^{0}_{00}$  konstant gehalten werden. Diese Bedingung stellt hohe Ansprüche an die Reinheit der verwendeten Gase und Elektrodenoberflächen sowie an das Vakuum der Apparatur, da z. B. bei Neon schon Verunreinigungen in einer Konzentration von  $10^{-4} \%$  merkliche Änderungen der Zündspannung verursachen. Infolgedessen genügte auch der Reinheitsgrad der von der Firma Griesogen gelieferten spektralreinen Gase nicht den Anforderungen. Zur Abtrennung der die Messungen in Helium und Neon störenden Beimischungen, die schwerer als Ne sind (Ar, Kr, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), ist das von Hertz<sup>1)</sup> angegebene Verfahren zur Trennung von Isotopen durch Diffusion in strömendem Quecksilberdampf benutzt worden<sup>2)</sup>. Aus der für die Messungen verwendeten leichten Fraktion wurden die letzten Spuren leichter unedler Gase mit Hilfe von Barium entfernt. Zu diesem Zweck war an das Entladungsröhr eine Kugel von 10 cm Durchmesser angeblasen (Fig. 1), die einen durch Verdampfen im Vakuum erzeugten Bariumspiegel enthielt. Der

<sup>1)</sup> G. Hertz, ZS. f. Phys. **91**, 810, 1934; H. Barwich, ebenda **100**, 166, 1936. — <sup>2)</sup> Für die Unterstützung beim Aufbau der Apparatur möchte ich Herrn Dr. Ing. Barwich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.



Verlauf des Reinigungsprozesses durch die Bariumschicht in der Kugel ließ sich nach dem Einfüllen des Gases durch die Kontrolle der Zündspannung und der Neigungsänderung der Charakteristik am Gasentladungsrohr direkt verfolgen.

Die Untersuchungen der Charakteristik wurden an einem Rohr mit Nickelelektroden durchgeführt, dessen Rohrdurchmesser 10 cm und dessen Elektrodendurchmesser 5 cm betrug. Das Rohr für die Zündspannungsmessungen in Gemischen hatte einen Durchmesser von 13 cm mit Nickelelektroden von 8 cm Durchmesser. Vor den Mes-

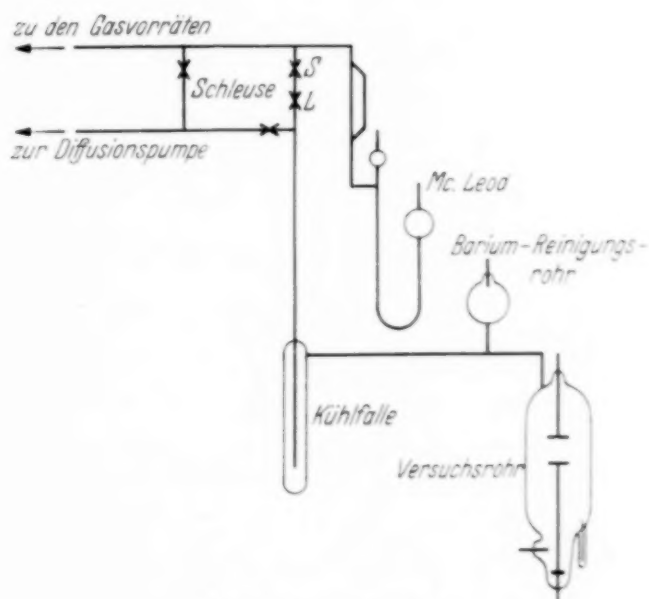


Fig. 1. Vakuumanlage.

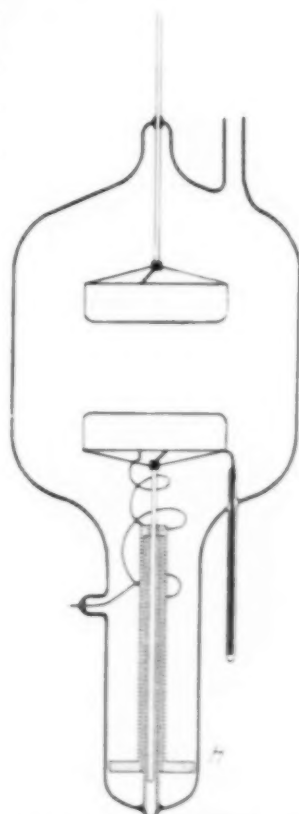


Fig. 2. Entladungsrohr mit veränderlichem Elektrodenabstand.

sungen wurden die Rohre mehrere Stunden im Vakuum bis auf  $500^0$  ausgeheizt, danach die Elektroden mit Hochfrequenz ausgeglüht. Der Elektrodenabstand konnte durch eine im Innern des Rohres befindliche Schraubspindel verändert werden. Fig. 2 zeigt den Aufbau eines solchen Rohres. Durch magnetische Drehung des Hebels  $H$  ließ sich die untere gegen die obere Elektrode bewegen.

Das jeweils benutzte Rohr war, wie Fig. 1 zeigt, über eine in flüssiger Luft gekühlte Quecksilberfalle mit dem Mac-Leod Manometer verbunden. Der Druck konnte bis  $10^{-5}$  Torr abgelesen werden. Zur Herstellung der Gemische für die in den Abschnitten 4 und 5 beschriebenen Versuche diente die Schleuse  $S$ , deren Volumen durchschnittlich 800mal kleiner als das der Rohre war.

Die Messungen der Zündspannung und der Charakteristik wurden mit der in Fig. 3 dargestellten Schaltung ausgeführt. Sie weist nur kleine Änderungen gegenüber der von Schade<sup>1)</sup> angegebenen auf. So ist das strombegrenzende Glühkathodenrohr auf Vorschlag von Herrn Schade durch eine Photozelle ersetzt worden, um eine trägheitsfreiere Einstellung der Stromstärke zu erreichen. Der Strom wird durch verschieden starkes Beleuchten der Zelle mit der Glühlampe *B* geregelt. Das Wulfsche Elektrometer *E* wurde nur als Nullinstrument benutzt. Die Spannungsempfindlichkeit des Instrumentes betrug  $\frac{5}{100}$  Volt pro Skalenteil. Mit Hilfe des

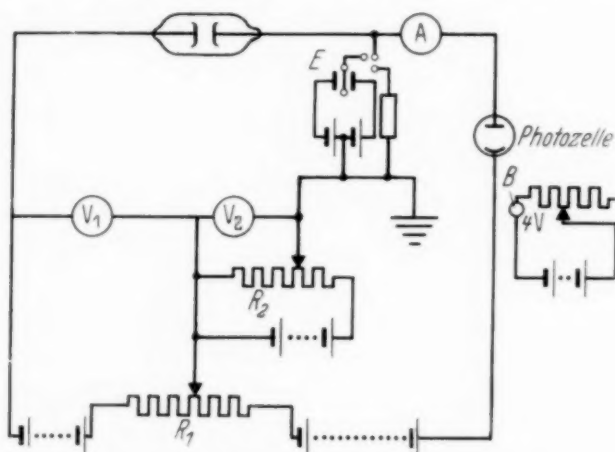


Fig. 3. Schaltbild zur Messung der Charakteristik.

Potentiometers  $R_1$  konnte die Spannung am Rohr genau kompensiert und am Voltmeter  $V_1$  abgelesen werden. Während der Messung der Charakteristik wird das Voltmeter  $V_1$  fest auf die Zündspannung eingestellt. Die jeweilige Differenz zwischen Zünd- und Brennschaltung läßt sich dann mit  $R_2$  kompensieren und am Voltmeter  $V_2$  auf  $\frac{1}{100}$  Volt genau ablesen. Als Strommesser diente ein Lichtzeigerinstrument von Siemens & Halske mit einer Stromempfindlichkeit von  $6 \cdot 10^{-9}$  Amp. pro Skalenteil, als Stromquelle Akkumulatorenbatterien.

In den im Abschnitt 3 und 5 beschriebenen Messungen der Charakteristik wurden die Ergebnisse als Funktion der Stromdichte angegeben. Da bei dem verwendeten Rohr die Kanten der Elektroden mit einem Krümmungsradius  $r$  von 5 mm abgerundet waren, betrug der Radius der ebenen Elektrodenflächen nur 2 cm. Es wurde daher der Stromdichteberechnung eine wirksame Fläche von  $12,56 \text{ cm}^2$  zugrunde gelegt. Die Angaben des Druckes beziehen sich bei allen Messungen auf die Temperatur von Null Grad, die der Zündspannung auf die Brennschaltung bei einer Stromdichte von  $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ Amp./cm}^2$ .

<sup>1)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. **105**, 595, 1937.

### 3. Die Anfangscharakteristik in reinen Gasen.

Die Anfangscharakteristik in reinen Gasen ist nach Gleichung (5) eine fallende Gerade. Für die Neigung der Charakteristik, die mit  $K_1$  bezeichnet sei, ergibt sich aus Gleichung (5) der Ausdruck:

$$K_1 = \frac{\sigma}{b \varepsilon \alpha}. \quad (6)$$

Um aus dieser Formel Aussagen über die zu erwartende Abhängigkeit der Neigung der Anfangscharakteristik von Druck und Elektrodenabstand machen zu können, müssen die Größen  $\alpha$  und  $\sigma$  als Funktion dieser Parameter bekannt sein.

Die Größe  $\alpha$  kennzeichnet nach Gleichung (1) die linear mit der Stromdichte wachsenden Ionisierungsprozesse. In reinen Edelgasen wird die Größe  $\alpha$  nur durch die ionisierenden Stöße zwischen Elektronen und Atomen bestimmt, so daß sich, wenn der Druck mit  $p$  und die Feldstärke mit  $E$  bezeichnet wird, nach der Townsendschen Theorie für  $\alpha$  die Bezeichnung

$$\alpha = p f(E/p)$$

ergibt.

Die durch Gleichung (1) definierte Größe  $\sigma$  kennzeichnet die stufenweisen, quadratisch mit der Stromdichte wachsenden Ionisierungsprozesse, die immer dann auftreten, wenn angeregte Atome bei gegenseitigen Zusammenstößen, bei Stößen mit Elektronen oder durch Absorption von Strahlung (Photonenstoß) die für ihre Ionisation nötige Energie gewinnen können. Die Häufigkeit solcher Ionisierungsprozesse ist wesentlich von der Lebensdauer der angeregten Atome abhängig. Da die metastabilen Anregungszustände der Atome eine besonders große Lebensdauer aufweisen, muß man mit Schade annehmen, daß bei der Townsend-Entladung in Edelgasen hauptsächlich die metastabilen Atome die stufenweisen Ionisierungsprozesse bewirken.

Eine von Schade<sup>1)</sup> durchgeführte Abschätzung über die Größe der bei gegenseitigen Stößen der metastabilen Atome auftretende Ionisation ergibt für  $\sigma$  den Ausdruck:

$$\sigma = \frac{Z \delta^2 \tau^2}{2 N} \quad (7)$$

Hierin bedeuten:  $z$  Stoßzahl eines metastabilen Atoms pro Zeiteinheit,  $\delta$  die von einem Elektron pro cm Weglänge erzeugte Anzahl metastabiler Atome (Anregungszahl),  $\tau$  die mittlere Lebensdauer der metastabilen Atome und  $N$  die Anzahl der Moleküle pro ccm.

<sup>1)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. **108**, 353, 1938.

Die entsprechende Abschätzung über die Größe der Ionisation metastabiler Atome durch Elektronenstoß zeigt, daß die stufenweise Ionisation auf Grund dieses Prozesses mindestens um zwei Größenordnungen kleiner ist als die bei gegenseitigen Stößen der metastabilen Atome auftretende Ionisation. Infolgedessen kann die Ionisation der metastabilen Atome durch Elektronenstoß in den folgenden Betrachtungen vernachlässigt werden. Eine Abschätzung über den Einfluß der Ionisation metastabiler Atome durch Photonenstoß ist nicht möglich, da die Wahrscheinlichkeit für die Ionisation eines metastabilen Atoms bei gegebener Strahlungsdichte unbekannt ist. Solange sich die Versuchsergebnisse allein mit der Annahme erklären lassen, daß die quadratisch mit der Stromdichte wachsende Ionisation auf die ionisierenden Stöße der metastabilen Atome untereinander zurückzuführen ist, kann auch die Photoionisation unberücksichtigt bleiben<sup>1)</sup>. Die in Gleichung (1) definierte Größe  $\sigma$  ist dann durch Gleichung (7) bestimmt.

Die Abhängigkeit von  $\sigma$  vom Druck  $p$  und Elektrodenabstand  $d$  ist nach Gleichung (7) neben der Anregungszahl  $\delta$ , für die nach der Townsend'schen Theorie die Funktion  $\delta = p \psi(E/p)$  besteht, auch durch die mittlere Lebensdauer  $\tau$  gegeben. Da die Lebensdauer der metastabilen Atome nicht nur durch Stoß gegen neutrale Atome, sondern auch durch Stoß gegen die Wand begrenzt wird, hängt die mittlere Lebensdauer der metastabilen Atome nicht nur vom Druck, sondern auch von ihrem mittleren Abstand zur Wand ab. Infolgedessen wird, wie schon Schade betont hat<sup>2)</sup>, die Größe  $\sigma$  nicht nur durch die Art des Gases, Feldstärke und Druck, sondern auch durch Form und Abmessungen der Elektroden und des Entladungsgefäßes bestimmt.

Für die Neigung der Charakteristik ergibt sich nach Einsetzen der Gleichung (7) in Gleichung (6):

$$K_1 = \frac{Z \delta^2 \tau^2}{2 N \varepsilon b \alpha}. \quad (8)$$

<sup>1)</sup> Der charakteristische Unterschied der Ionisation metastabiler Atome durch Elektronen- oder Photonenstoß gegenüber der Ionisation der metastabilen Atome durch gegenseitigen Stoß besteht darin, daß jene Ionisierungsprozesse nicht quadratisch, sondern nur linear von  $\tau$  abhängen. Wie stark die Ionisation durch Elektronen- oder Photonenstoß an den durch die Größe  $\sigma$  gekennzeichneten Ionisierungsprozessen beteiligt ist, wird sich dann entscheiden lassen, wenn Versuche vorliegen, zu deren Erklärung nicht nur eine quadratisch, sondern auch eine linear von  $\tau$  abhängige Größe  $\sigma$  erforderlich ist. — <sup>2)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. **108**, 353, 1938.



Die Abhängigkeit der Neigung von  $p$  und  $d$  wird bei konstanter Temperatur durch das Verhältnis  $\delta^2/b\alpha$  und die mittlere Lebensdauer  $\tau$  bestimmt, da der Faktor  $Z/2N\varepsilon$  nur temperaturabhängig ist. Die Änderungen der Größe  $b = d\alpha/dE$  können gegenüber den Änderungen von  $\alpha$  im betrachteten Gebiet von  $E/p = 20$  Volt/cm · Torr bis  $E/p = 200$  Volt/cm · Torr vernachlässigt werden, da die Krümmung der von Penning<sup>1)</sup> in Neon und Argon gemessenen Funktion  $\alpha = p \cdot f(E/p)$  in diesem Gebiet sehr gering ist.

$\tau$  ist im allgemeinen eine unbekannte Funktion von  $p$  und  $d$ . Nur bei ähnlichen Entladungen<sup>2)</sup>, bei denen  $pd$  und das Verhältnis von Elektrodenabstand zu Elektrodendurchmesser konstant ist, läßt sich durch folgende Überlegungen  $\tau$  als Funktion von  $p$  oder  $d$  erhalten. Die Lebensdauer eines Zustandes ist umgekehrt proportional zur Wahrscheinlichkeit seiner Vernichtung in der Zeiteinheit. Die Wahrscheinlichkeit  $w_1$ , daß ein metastabiles Atom in der Zeiteinheit durch Stoß mit neutralen Atomen vernichtet wird, ist dem Druck proportional:

$$w_1 = r_1 p.$$

Die Wahrscheinlichkeit  $w_2$  dafür, daß ein metastabiles Atom pro Zeiteinheit durch Diffusion zur Wand vernichtet wird, läßt sich folgendermaßen gewinnen: Bei Betrachtung ähnlicher Entladungsstrecken ist die Zahl der Zusammenstöße der an homologen Stellen des Entladungsraumes startenden Atome bis zur Erreichung der Wand die gleiche.  $w_2$  hängt also nur davon ab, wie oft die metastabilen Atome den Weg bis zur Wand in der Zeiteinheit zurücklegen können. Bei der mittleren Geschwindigkeit  $v$  wird dieser Weg, der mit  $l$  bezeichnet sei, von den Atomen in der Zeit  $l/v$  zurückgelegt. Da in ähnlichen Entladungen  $l$  umgekehrt proportional zu  $p$  ist, ergibt sich für die gesuchte Wahrscheinlichkeit:

$$w_2 = r_2 p.$$

Die Lebensdauer der metastabilen Atome ist somit dem Druck umgekehrt proportional:

$$\tau = \frac{1}{(r_1 + r_2) p}. \quad (9)$$

Da bei ähnlichen Entladungen  $E/p$  und infolgedessen auch  $\alpha/p$  und  $\delta/p$  konstant sind, folgt für die Neigung der Charakteristik in Entladungen mit

<sup>1)</sup> A. A. Kruithoff u. F. M. Penning, *Physica* III, 515, 1936; IV, 430, 1937. — <sup>2)</sup> A. v. Engel u. M. Steenbeck, *Elektrische Gasentladungen*, Berlin, Julius Springer, 1934.

konstantem  $pd$  und konstantem Verhältnis von Elektrodenabstand und Elektrodendurchmesser aus der Umformung der Gleichung (8):

$$K_1 = \frac{Z \frac{\delta^2}{p^2}}{2 N \varepsilon b (r_1 + r_2)^2 \frac{\alpha}{p}} \cdot \frac{1}{p} = \text{konst.} \cdot \frac{1}{p}. \quad (10)$$

Aus Gleichung (10) muß gefolgert werden, daß das Holmsche Ähnlichkeitsgesetz<sup>1)</sup> für die Charakteristik der Townsend-Entladung seine Gültigkeit verliert<sup>2)</sup>. Dieses Gesetz sagt nämlich aus, daß in ähnlichen Entladungen die Gesamtströme für beliebige, aber gleiche Spannungen immer gleich sind. Die Stromdichte müßte somit in ähnlichen Entladungen dem Quadrat des Druckes proportional,  $K_1$  infolgedessen umgekehrt proportional dem Quadrat des Druckes sein.

Tabelle 1.

$p$	$pd = 3$		$pd = 4$		$pd = 5$	
	$K_1 p \cdot 10^{-7}$	$K_1 p^2 \cdot 10^{-7}$	$K_1 p \cdot 10^{-7}$	$K_1 p^2 \cdot 10^{-7}$	$K_1 p \cdot 10^{-7}$	$K_1 p^2 \cdot 10^{-7}$
18,80	5,27	99,0	8,33	157,0	11,65	220,0
15,35	5,38	82,5	7,98	122,0	11,20	172,0
12,15	5,10	62,0	7,65	93,0	10,70	130,0
8,87	4,60	40,1	7,10	63,0	10,00	88,8
5,80	4,10	23,7	6,60	38,2	9,50	55,0
3,02	4,34	13,1	7,40	22,3		

$p$	$pd = 6$		$pd = 7$		$pd = 8$	
	$K_1 p \cdot 10^{-7}$	$K_1 p^2 \cdot 10^{-7}$	$K_1 p \cdot 10^{-7}$	$K_1 p^2 \cdot 10^{-7}$	$K_1 p \cdot 10^{-7}$	$K_1 p^2 \cdot 10^{-7}$
18,80	15,4	290,0	19,5	367,0	24,1	453,0
15,35	15,6	240,0	18,4	283,0	23,0	354,0
12,15	14,1	171,0	18,2	222,0	22,8	278,0
8,87	13,5	120,0	17,6	156,0	22,3	198,0
5,80	13,4	78,0	18,1	105,0		

Zur experimentellen Prüfung der Gleichung (10) wurden Messungen der Neigung der Anfangscharakteristik in Ne und Ar bei verschiedenen

<sup>1)</sup> A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen, Berlin. Julius Springer, 1934. — <sup>2)</sup> Schon von Steenbeck ist aus allgemeingültigen Ähnlichkeitsbetrachtungen geschlossen worden, daß diejenigen Entladungen, bei denen stufenweise Ionisation angeregter Zustände auftritt, Abweichungen vom Holmschen Ähnlichkeitsgesetz zeigen müssen (M. Steenbeck, Wiss. Veröff. d. Siemenskonzerns Bd. XI, 36, 1932).

Drucken als Funktion des Elektrodenabstandes durchgeführt. Bei Gültigkeit der Gleichung (10) muß  $K_1 p$  für alle Entladungen mit gleichem  $pd$  konstant sein. Wenn dagegen das Holmsche Ähnlichkeitsgesetz gelten würde, müßte unter den gleichen Bedingungen  $K_1 p^2$  konstant sein. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Für sechs  $pd$ -Werte ist  $K_1 p$  und zum Vergleich auch  $K_1 p^2$  bei verschiedenem Druck eingetragen.

Aus den Ergebnissen geht deutlich hervor, daß das Holmsche Ähnlichkeitsgesetz nicht gilt, sondern die Neigung der Charakteristik als Funktion des Druckes durch Gleichung (10) gegeben ist. Die noch vorhandenen Abweichungen der  $K_1 p$ -Werte von der Konstanten sind auf zwei Ursachen zurückzuführen: Erstens wird bei der Ableitung der Gleichung (10) vorausgesetzt, daß bei Entladungen mit konstantem  $pd$  auch das Verhältnis von Elektrodenabstand und Elektrodendurchmesser konstant bleibt. In der beschriebenen Versuchsreihe ist dieses Verhältnis nicht konstant. Infolgedessen wird bei diesen Entladungen mit wachsendem Elektrodenabstand auch der Verlust an metastabilen Atomen gegenüber denjenigen Versuchsreihen größer werden, bei denen das Verhältnis zwischen Elektrodenabstand und Elektrodendurchmesser konstant bleibt. Daher muß auch die Neigung der Charakteristik mit wachsendem Elektrodenabstand immer kleiner sein als der nach Gleichung (10) zu erwartende Wert. Zweitens werden die Abweichungen von der Konstanten noch auf die bei kleinen Abständen und wachsendem Druck auftretenden Veränderungen im Entladungsquerschnitt der Townsend-Entladung zurückzuführen sein. Die sonst über den ganzen Querschnitt homogen brennende Townsend-Entladung beginnt bei hohem Druck und kleinem Abstand in der Mitte des Entladungsquerschnittes mit höherer Stromdichte als am Rande zu brennen. Die Charakteristik wird infolgedessen stärker fallen als bei der mit entsprechender mittlerer Stromdichte homogen brennenden Entladung.

Im allgemeinen ist es nicht möglich, wie bei ähnlichen Entladungen, die Neigung als Funktion des Druckes oder des Elektrodenabstandes anzugeben, da neben der Abhängigkeit der Lebensdauer von  $p$  und  $d$  auch die Anregungszahl  $\delta$  als Funktion des Druckes und der Feldstärke unbekannt ist. Jedoch ist eine Abschätzung der zu erwartenden Änderungen im Verlauf der Charakteristik möglich, wenn den Änderungen der Größe  $\delta^2/\alpha$  und  $\tau$  Rechnung getragen wird. So wird z. B. in Entladungen bei konstantem Druck nach Gleichung (8) die Neigung der Charakteristik mit wachsendem Elektrodenabstand zunehmen, da eine Vergrößerung des Elektrodenabstandes immer eine Verlängerung der mittleren Lebensdauer mit sich bringt. Außerdem wächst mit kleiner werdendem  $E/p$  das Verhältnis der

anregenden zu den ionisierenden Stößen, so daß auch aus diesem Grunde die Charakteristik mit wachsendem Elektrodenabstand stärker fallen wird. Daß diese Erklärung durch das Experiment bestätigt wird, zeigen die in Fig. 4 dargestellten Messungen von  $K_1$  als Funktion von  $d$  in Argon. Danach wächst  $K_1$  sogar stärker als linear mit dem Abstand.

Für Entladungen mit konstantem Elektrodenabstand und veränderlichem Druck läßt sich dagegen aus Gleichung (8) der Gang von  $K_1$  bei wachsendem Druck nicht voraussagen. Das Verhältnis  $\delta^2/\alpha$  wird auch in diesem Falle mit wachsendem Druck größer. Die mittlere Lebensdauer der

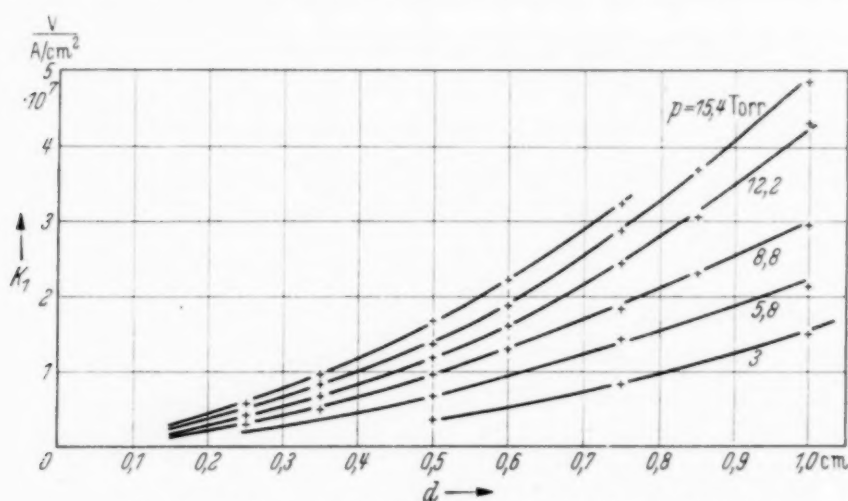


Fig. 4. Neigung der Anfangscharakteristik als Funktion des Elektrodenabstandes in Argon.

metastabilen Atome kann aber bei wachsendem Druck einerseits wegen der stärkeren Verluste an metastabilen Atomen durch thermischen Stoß kleiner, andererseits wegen der geringeren Verluste durch Diffusion zur Wand größer werden. Welcher der beiden Einflüsse überwiegt, läßt sich nicht voraussagen. Die Messungen zeigen, daß trotz des wachsenden Verlustes an metastabilen Atomen durch thermischen Stoß die Neigung der Charakteristik mit wachsendem Druck zunimmt. In Fig. 5 sind als Beispiel die Ergebnisse der Messungen von  $K_1$  als Funktion von  $p$  bei konstantem  $d$  in Argon dargestellt.

Da der Diffusionskoeffizient in Edelgasen mit wachsendem Atomgewicht kleiner wird, muß die mittlere Lebensdauer der metastabilen Atome dementsprechend größer werden. Wenn in Entladungen bei gleichem Druck und Elektrodenabstand sich die Verhältnisse der anregenden zu den ionisierenden Stößen in Edelgasen nicht wesentlich voneinander unterscheiden, ist nach Gleichung (8) zu erwarten, daß die Charakteristik im schwereren



Gas stärker fallend ist als im leichteren. Fig. 6 zeigt Messungen der Charakteristik in Ne, Ar, Kr bei gleichem Druck und Elektrodenabstand, die sich in diesem Sinne deuten lassen.

Im Helium konnte die Charakteristik wegen seiner starken Empfindlichkeit gegen Verunreinigungen nicht genau genug gemessen werden. Doch

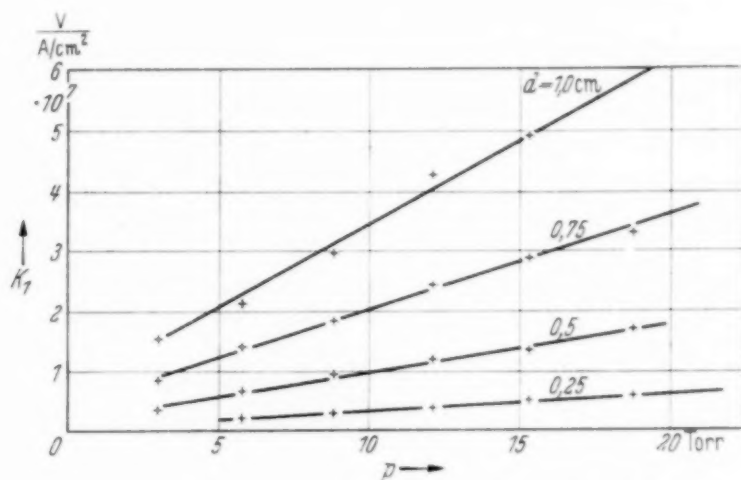


Fig. 5. Neigung der Anfangscharakteristik als Funktion des Druckes in Argon.

scheint in reinem Helium  $K_1$  nicht wesentlich von den Werten in Neon abzuweichen. Die Neigung der Charakteristik in Xenon war nur wenig

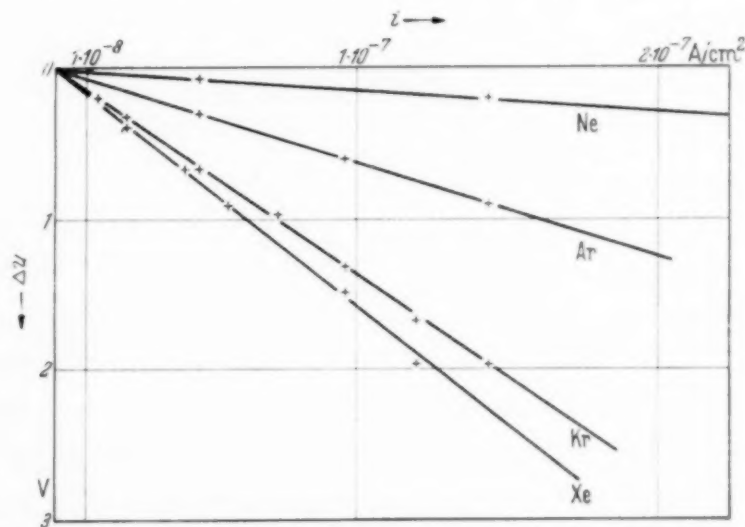


Fig. 6. Charakteristik des Townsend-Stromes in Ne, Ar, Kr und Xe.  
 $d = 5 \text{ mm}$ ,  $p = 5 \text{ Torr}$ .

größer als die in Krypton. Da aber in Xenon wegen des hohen Siedepunktes die Kühlung der Quecksilberfalle nur mit Kältemischungen vorgenommen werden konnte, sind die Messungen in Xenon durch Quecksilberdampf gestört.

#### 4. Die Zündspannung in Gemischen, die den Penning-Effekt aufweisen.

a) *Die Zündbedingung.* Wird ein Gas mit geringen Mengen eines zweiten Gases gemischt, dessen Atome eine kleinere Ionisierungsspannung aufweisen, als die Anregungsspannung der metastabilen Atome des ersten Gases beträgt, so tritt in diesen Gemischen eine als Penning-Effekt bezeichnete Zündspannungserniedrigung auf<sup>1)</sup>. Diese Begünstigung der Ionisierungsbedingungen in Gemischen gegenüber reinen Gasen beruht darauf, daß die durch die Entladung gebildeten metastabilen Atome des Hauptgases die Atome der Beimischung durch Stöße zweiter Art ionisieren. Da diese stufenweise Ionisation der Stromdichte proportional ist, tritt in diesen Gemischen neben der im folgenden mit  $\alpha_1$  bezeichneten Ionisation der Atome durch Elektronenstoß eine zusätzliche, den Penning-Effekt hervorrufende Ionisation auf, die mit  $\alpha_2$  bezeichnet sei. Die in Gleichung (1) definierte Größe  $\alpha$  setzt sich infolgedessen aus  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  zusammen, so daß sich durch Erweiterung der Gleichung (4) als Zündbedingung für Gemische die folgende Formel ergibt:

$$\gamma(e^{(\alpha_1 + \alpha_2)d} - 1) = 1. \quad (11)$$

Da die Elektronenauslösung an der Kathode ( $\gamma$ ) vom Mischungsverhältnis abhängt, ist  $\gamma$  in Gemischen nicht konstant, sondern eine Funktion des Mischungsverhältnisses.  $\alpha_1$  ist bekanntlich nach der Townsendschen Theorie eine Funktion des Druckes und der Feldstärke. Experimentell ist sie für Ne und Ar von Kruithof und Penning<sup>2)</sup> ermittelt worden.  $\alpha_2$  dagegen ist nicht wie  $\alpha_1$  nur eine Funktion dieser Parameter, sondern hängt, wie die folgende Betrachtung zeigen wird, außerdem noch wesentlich von der mittleren Lebensdauer der metastabilen Atome ab.

In Gemischen ist die mittlere Lebensdauer der metastabilen Atome des Hauptgases kleiner als im reinen Gas, da neben der Vernichtung der metastabilen Zustände durch thermischen Stoß und Diffusion zur Wand noch die zusätzliche Vernichtung durch ionisierende Zusammenstöße mit den Atomen der Beimischung auftritt. Zur Unterscheidung von der mittleren Lebensdauer  $\tau$  im reinen Gas sei die mittlere Lebensdauer im Gemisch mit  $\tau'$  bezeichnet. Sie läßt sich wie folgt berechnen:

Die Wahrscheinlichkeit  $w$  dafür, daß in der Zeiteinheit ein metastabiles Atom durch thermischen Stoß oder Diffusion zur Wand vernichtet wird, ist

$$w = \frac{1}{\tau}.$$

<sup>1)</sup> F. M. Penning, Naturwissensch. **15**, 818, 1927; ZS. f. Phys. **46**, 335, 1928; **72**, 338, 1931; Physica **10**, 47, 1930. — <sup>2)</sup> A. A. Kruithoff u. F. M. Penning, Physica III, 515, 1936; IV, 430, 1937.

Wenn das Verhältnis des Partialdruckes der Beimischung zum Partialdruck des Hauptgases mit  $q$  bezeichnet wird, ist die Wahrscheinlichkeit  $w'$  dafür, daß ein metastabiles Atom in der Zeiteinheit durch Zusammenstoß mit einem Atom der Beimischung vernichtet wird, gleich

$$w' = r_3 p q.$$

Da  $\tau'$  umgekehrt proportional der Summe der Vernichtungswahrscheinlichkeiten  $w + w'$  ist, folgt

$$\tau' = \frac{\tau}{1 + r_3 p q \tau}. \quad (12)$$

Die Konzentration der metastabilen Atome im Gemisch ist gleich  $n \delta \tau'$ . Folglich ergibt sich für die pro Zeit und Volumeneinheit stattfindende Anzahl ionisierender Stöße  $S$

$$S = w' n \delta \tau' = \frac{r_3 p q \tau}{1 + r_3 p q \tau} \delta n.$$

Daraus folgt für  $\alpha_2$

$$\alpha_2 = \frac{r_3 p q \tau}{1 + r_3 p q \tau} \delta. \quad (13)^1$$

Nach Gleichung (13) wird  $\alpha_2$  wesentlich durch die mittlere Lebensdauer der metastabilen Atome im reinen Gas, d. h. durch ihre Vernichtung durch thermischen Stoß und Diffusion zur Wand bestimmt. Infolgedessen ist  $\alpha_2$  ebenso wie  $\sigma$  eine Größe, die nicht nur durch Druck und Feldstärke, sondern auch durch die Form und Abmessungen der Elektroden und des Entladungsgefäßes bestimmt wird. Die Ionisierungszahl  $\alpha$  läßt sich daher in Gemischen, die den Penning-Effekt aufweisen, nicht wie bei reinem Gas allein als Funktion des Druckes und der Feldstärke angeben.

*b) Die Zündspannung als Funktion von  $pd$  bei verschiedenem Druck.* In ähnlichen Entladungen hängt  $\alpha_2$  bei konstantem Mischungsverhältnis nach Gleichung (9) nur von der Anregungszahl  $\delta$  ab. Da in ähnlichen Entladungen  $\alpha/p$  und  $\delta/p$  konstant sind, müßte nach der Gleichung (11) das Paschensche Gesetz auch in Gemischen gelten. Wider Erwarten zeigen aber die in Fig. 7 dargestellten Messungen der Zündspannung als Funktion von  $pd$  in Ne-Ar-Gemischen, daß in diesen Gemischen, die den Penning-Effekt aufweisen,

<sup>1)</sup> Diese Formel entspricht der von Penning angegebenen (Physica 1, 1039, 1934), wenn man berücksichtigt, daß  $q = a$ ,  $1/\tau = k_1$  und  $r_3 p = k_2$  ist.

erhebliche Abweichungen vom Paschenschen Gesetz auftreten<sup>1)</sup>. Aus der Abnahme der Zündspannung ähnlicher Entladungen mit wachsendem Druck

folgt, daß in diesen Gemischen die Ionisierungsbedingungen mit wachsendem Druck günstiger werden.

Diese Begünstigung der Ionisation mit wachsendem Druck ist auf zwei verschiedene Ursachen zurückzuführen. Einerseits geht aus Versuchen von Penning<sup>2)</sup> über die ionisierende Wirkung der durch Absorption von Resonanzstrahlung gebildeten metastabilen Atome in Ne-Ar-Gemischen hervor, daß durch Strahlungsabsorption noch in größeren Entfernungen vom Entladungsquerschnitt Ionisation des Argons eintritt. Da mit wachsendem Druck auch die

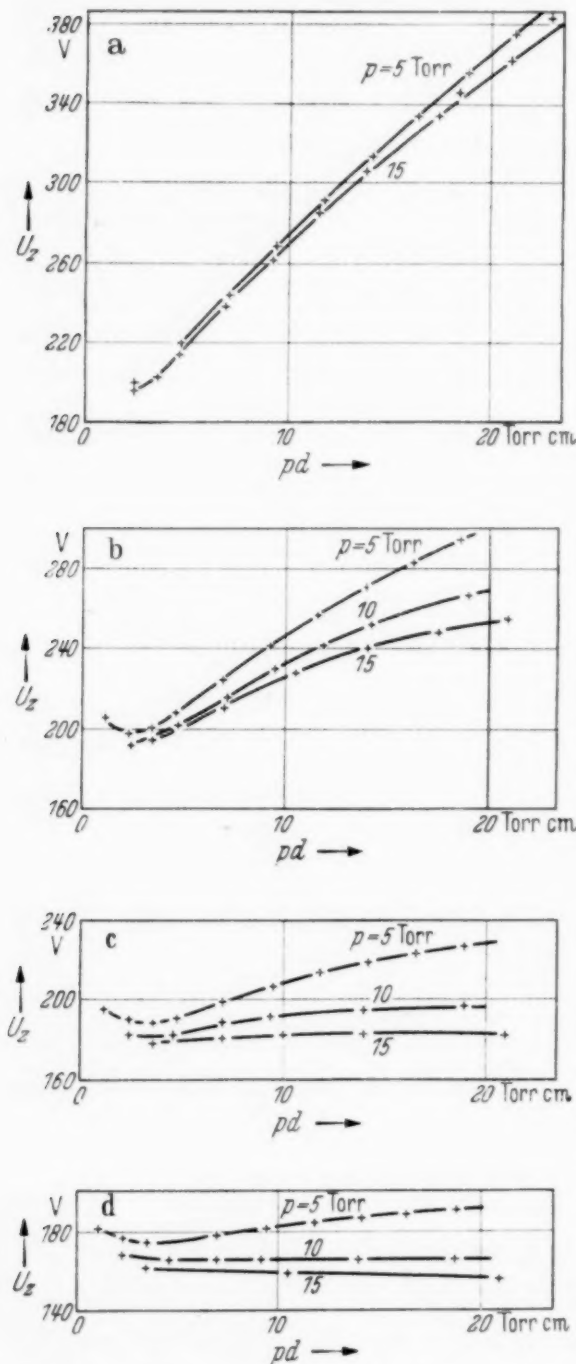


Fig. 7. Zündspannung als Funktion von  $pd$  in Rohr I. a) In reinem Neon, b) in  $\text{Ne} + 1,2 \cdot 10^{-3} \text{‰ Ar}$ , c) in  $\text{Ne} + 6 \cdot 10^{-3} \text{‰ Ar}$ , d) in  $\text{Ne} + 2,2 \cdot 10^{-2} \text{‰ Ar}$ .

Gasen erhebliche Abweichungen (bis zu 60 Volt) vom Paschenschen Gesetz auftraten, die darauf zurückzuführen sind, daß die Ähnlichkeit der Elektrodenanordnung absichtlich nicht genügend gewahrt wurde. — <sup>2)</sup> F.M. Penning, ZS. f. Phys. 78, 454, 1932.

<sup>1)</sup> Daß die Zündspannung als Funktion von  $pd$  in Gemischen einen anderen Verlauf aufweist als in reinen Gasen, geht aus Untersuchungen von Penning (Proc. Amsterdam 34, 1305, 1931) hervor. Während in reinen Gasen diese Funktion durch ein einziges Minimum charakterisiert wird, kann außer diesem in Gemischen noch ein weiteres auftreten, das immer bei größeren  $pd$ -Werten liegt als das Minimum in reinen Gasen. Aus diesen Untersuchungen lassen sich aber noch keine Schlüsse auf Abweichungen vom Paschenschen Gesetz in Gemischen ziehen, da bei den Messungen Pennings sogar in reinen



Strahlungsabsorption wächst, kann die außerhalb des Entladungsquerschnittes auf Grund dieses Prozesses stattfindende zusätzliche Ionisation die Gesamtionisation begünstigen. Andererseits gilt, wie erwähnt, nach den theoretischen Betrachtungen das Paschensche Gesetz in Gemischen nur, wenn in ähnlichen Entladungen  $\tau$  umgekehrt proportional dem Druck ist. Zur Ableitung dieser Beziehung [Gleichung (9)] mußte vorausgesetzt werden, daß nicht nur  $pd$ , sondern auch das Verhältnis des Elektrodenabstandes zum Elektrodendurchmesser konstant bleibt. Da bei den in Fig. 7 dargestellten Versuchsreihen dieses Verhältnis mit wachsendem Elektrodenabstand größer wird, ist die mit wachsendem Druck und kleiner werdendem Elektrodenabstand auftretende Begünstigung der Ionisation auf die Verluste an seitlich aus dem Entladungsvolumen herausdiffundierenden metastabilen Atomen zurückzuführen.

Die Messungen der Zündspannung in reinem Argon haben gezeigt, daß bei den verwendeten Rohren in reinen Gasen keine Abweichungen vom Paschenschen Gesetz auftreten. Daher sind die Abweichungen vom Paschenschen Gesetz, die in gereinigtem Neon (Fig. 7a) auftreten, auf Spuren von Verunreinigungen (ungefähr  $10^{-4}\%$ ) in Neon zurückzuführen. Die zur Kontrolle an einem Rohr mit kleinen Elektroden (Durchmesser 2 cm) durchgeführten Messungen der Zündspannung in Gemischen zeigten keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den Messungen am Rohr mit großen Elektroden. Bei gleichen Bedingungen waren die Abweichungen im Rohr mit kleinen Elektroden bis zu  $10\%$  größer.

Wegen der starken Abweichungen vom Paschenschen Gesetz in Gemischen, in denen der Penning-Effekt auftritt, ist es auch nicht möglich, aus Zündspannungsmessungen, wie sie z. B. von Penning und Adding<sup>1)</sup> in Ne-Ar-Gemischen ausgeführt worden sind, allgemein gültige Schlüsse auf die Ionisierungszahl in Gemischen als Funktion von  $p$  und  $E/p$  zu ziehen.

##### 5. Die Anfangscharakteristik in Gemischen.

Durch das Auftreten des Penning-Effektes besteht die Möglichkeit, die Lebensdauer der metastabilen Atome in Helium und Neon durch geringe Beimengungen von Argon, Krypton und Xenon zu verkürzen. Wie schon in der Arbeit von Schade<sup>2)</sup> ausgeführt wird, ist daher in Gemischen zweier Edelgase nach Gleichung (8) die Neigung der Anfangscharakteristik nicht nur eine Funktion von Druck und Elektrodenabstand, sondern hängt außerdem wesentlich von ihrem Mischungsverhältnis ab. Je größer der

<sup>1)</sup> F. M. Penning und C. C. Addink, *Physica* **1**, 1007, 1934. —

<sup>2)</sup> R. Schade, *ZS. f. Phys.* **108**, 353, 1938.

Anteil des Zusatzgases wird, desto kleiner muß bei gleichzeitiger Absenkung der Elektrodenspannung die Neigung der Anfangscharakteristik werden. Bei einer Zugabe von 0,1 bis 1% erreicht die Zündspannung in den Gemischen ihr Minimum. Somit wird auch die Neigung der Charakteristik in diesen Gemischen ihren kleinsten Wert annehmen. Bei weiterer Zugabe von Beimischungen muß die Neigung wieder wachsen und gegen den Wert von  $K_1$  streben, der jeweils für reines Argon, Neon oder Krypton gilt.

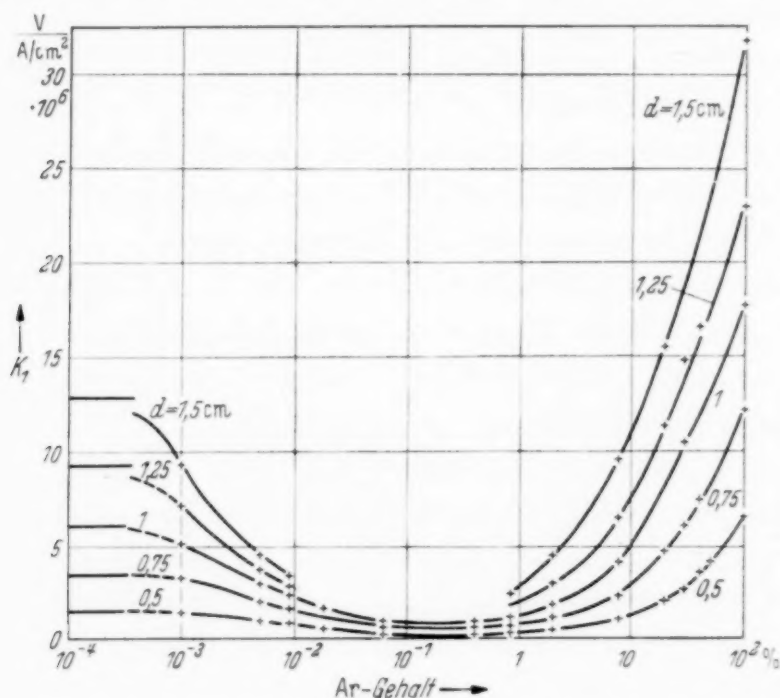


Fig. 8. Neigung der Anfangscharakteristik in Ne-Ar-Gemischen als Funktion des  $\%$ -Gehaltes an Ar bei verschiedenem Elektrodenabstand.  $p = 4,7$  Torr.

Für den Verlauf der Neigung der Anfangscharakteristik als Funktion des Prozentgehaltes der Beimischung ist in Fig. 8 ein Beispiel angeführt. Diese Messungen beziehen sich auf Ne-Ar-Gemische von 4,7 Torr Druck bei verschiedenen Elektrodenabständen. Die Neigung für reines Neon ist für die verschiedenen Abstände in der Fig. 8 durch die Parallelen zur Abszisse gegeben, in die die Kurven mit kleiner werdendem Prozentgehalt an Argon asymptotisch einmünden müssen. Für große Elektrodenabstände war von ungefähr  $10^{-2}\%$  Ar-Zumischungen ab die Charakteristik auch bei kleinsten Stromdichten nicht mehr linear, so daß  $K_1$  in die Fig. 8 nicht eingezeichnet werden kann.

Bei genügend großen Abständen konnten bei einem Mischungsverhältnis von 0,1% Ar sogar steigende Charakteristiken gemessen werden. In Ne-Ar-Gemischen von 10 Torr Druck sind bei diesem Mischungsverhältnis bis herab zu 0,5 cm Abstand die Charakteristiken steigend. Allerdings ist bei

kleinen Abständen der Anstieg sehr gering. Aus Fig. 9, die den typischen Verlauf der Charakteristik als Funktion des Abstandes in Gemischen von  $3 \cdot 10^{-2}\%$  Ar veranschaulicht, ist zu erkennen, daß bei 0,5 cm Abstand das Maximum der Brennspannung nur 0,2 Volt größer als die Zündspannung ist. Als größte Differenz zwischen dem Maximum der Brennspannung und der Zündspannung in Ne-Ar-Gemischen bei 10 Torr wurden 6 bis 7 Volt, in Ne-Kr-Gemischen 10 bis 12 Volt gemessen.

Bemerkenswert ist, daß die Entladungen in Gemischen, deren Zündspannung schon nahe am Zündspannungsminimum liegt, nicht mehr auf

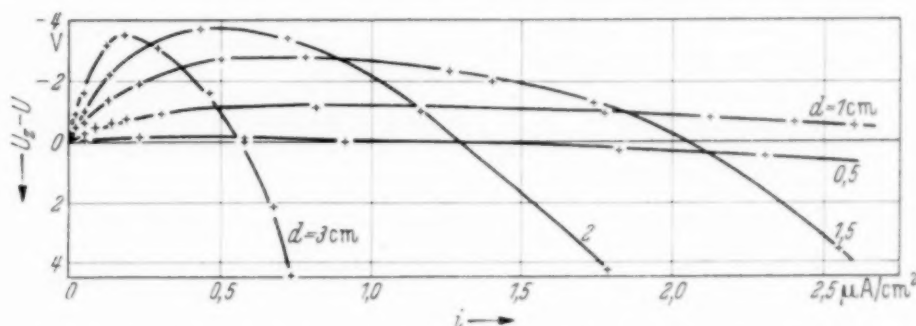


Fig. 9. Charakteristik des Townsend-Stromes als Funktion des Elektrodenabstandes in  $\text{Ne} + 3 \cdot 10^{-2} \% \text{ Ar}$ .  $p = 10 \text{ Torr}$ .

den durch die Größe der ebenen Elektrodenoberflächen gegebenen Querschnitt beschränkt bleiben, sondern stark seitlich herausbrennen. Diese Erscheinung wird auf die ionisierende Wirkung der herausdiffundierenden oder durch Strahlung gebildeten metastabilen Atome zurückzuführen sein, die nach Penning<sup>1)</sup> in der Nähe des Zündspannungsminimums besonders groß ist. Dadurch ist es allerdings nicht möglich, in diesen Gemischen die Stromdichte und somit die Neigung der Charakteristik genau anzugeben.

Daß die Anfangscharakteristik gerade in dem Gebiet geringster Konzentration der metastabilen Atome ansteigt, ist nach Schade<sup>2)</sup> auf die bei höherer Stromdichte ungünstiger werdenden Ionisationsbedingungen zurückzuführen. Die mit steigender Stromdichte wachsende Zahl von Zusammenstößen der metastabilen Atome untereinander entziehen der Entladung pro Stoß immer zwei metastabile Atome, während beim Stoß mit Ar-Atomen nur ein metastabiles Atom verlorengeht.

Das Fallen der Charakteristik, das nach Erreichen des Brennspannungsmaximums wieder einsetzt, deutet den kontinuierlichen Übergang der Townsend-Entladung in die Glimmentladung an. Die für die Townsend-Entladung so charakteristische Leuchterscheinung an der Anode hebt sich

<sup>1)</sup> F. M. Penning, ZS. f. Phys. **78**, 454, 1932. — <sup>2)</sup> R. Schade, ebenda **108**, 353, 1938.

von dieser nach Durchschreiten des Maximums der Charakteristik ab und entfernt sich immer mehr von der Anode, um sich dann an der Kathode zum negativen Glimmlicht auszubilden. Aus Fig. 9 ist zu ersehen, daß sich der Übergang der Townsend-Entladung zur Glimmentladung mit wachsendem Elektrodenabstand zu kleineren Stromdichten verschiebt. Der Verlauf

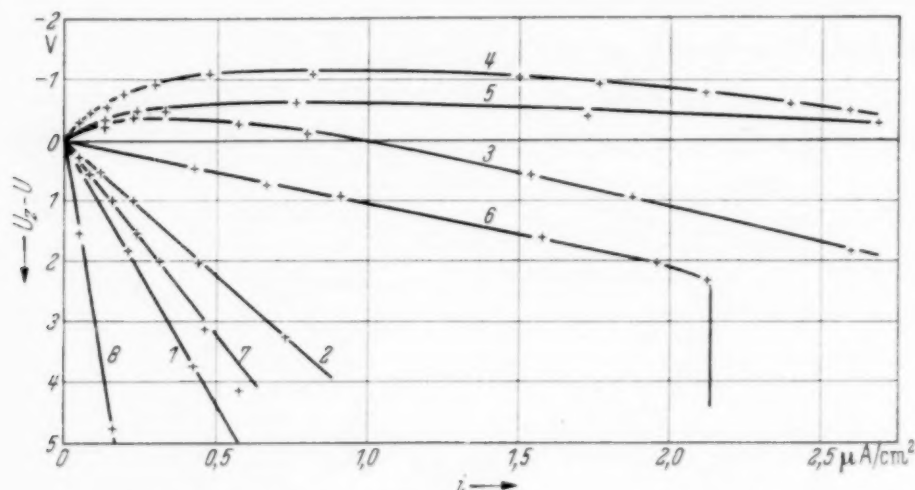


Fig. 10. Charakteristik des Townsend-Stromes in Ne-Ar-Gemischen.  
 $p = 10$  Torr,  $d = 1$  cm.

1 Ne rein. 2 Ne +  $9 \cdot 10^{-4}$  0/0 Ar. 3 Ne +  $7 \cdot 10^{-3}$  0/0 Ar. 4 Ne +  $3 \cdot 10^{-2}$  0/0 Ar.  
 5 Ne +  $1,3 \cdot 10^{-1}$  0/0 Ar. 6 Ne + 0,7 0/0 Ar. 7 Ne + 10 0/0 Ar. 8 Ar rein.

der Gesamtcharakteristik in Ne-Ar-Gemischen bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen, aber konstantem Elektrodenabstand von 1,0 cm ist aus Fig. 10 zu ersehen.

Wenn in Gemischen die Abhängigkeit der Neigung der Anfangscharakteristik vom Mischungsverhältnis im wesentlichen nur von der mittleren Lebensdauer  $\tau'$  bestimmt wäre, müßte nach Gleichung (8) und (12) die Neigung quadratisch vom Mischungsverhältnis  $q$  abhängen:

$$K_1 = \frac{K_{10}}{(1 + a q)^2} \quad (14)$$

Die in Fig. 11 dargestellten Messungen in Ne-Kr-Gemischen zeigen aber, daß  $K_1$  bei wachsendem  $q$  nicht so stark abnimmt, wie nach Gleichung (14) zu erwarten ist. Sie werden besser durch eine Gleichung von folgender Form beschrieben:

$$K_1 = \frac{K_{10}}{1 + a q} \quad (15)$$

Die Abweichungen von Gleichung (14) sind wohl darauf zurückzuführen, daß die Abhängigkeit der quadratisch eingehenden Anregungszahl  $\delta$  vom Mischungsverhältnis nicht berücksichtigt wurde. In Gemischen mit geringen Zusätzen ist die Summe der Ionisierungszahlen  $\alpha_1 + \alpha_2$  konstant.



Die Anregungszahl wird aber mit wachsendem  $q$  größer, da durch die Beimischungen die Feldstärke sinkt.  $K_1$  muß aus diesem Grunde größer sein als die nach Gleichung (14) berechnete Neigung<sup>1)</sup>.

Die bisher beschriebenen Versuche sind mit Neon als Grundgas ausgeführt worden. Entsprechende Versuche in Helium zeigen bei Gemischen, die den Penning-Effekt aufweisen, den gleichen Verlauf der Neigungsänderungen bei Zugabe von Beimischungen. In Gemischen, bei denen der

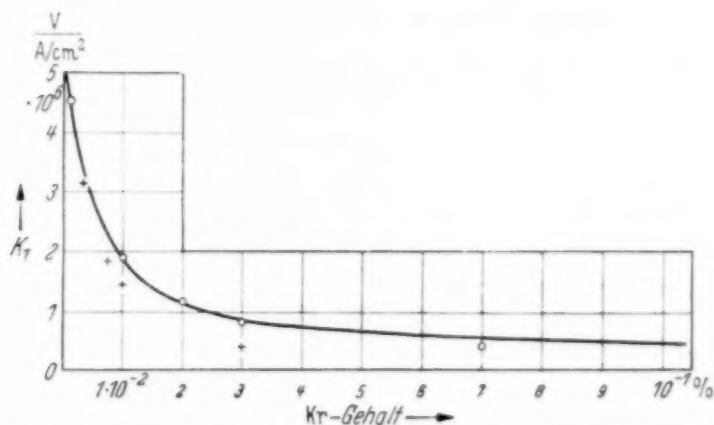


Fig. 11. Neigung der Anfangscharakteristik in Ne-Kr-Gemischen als Funktion des  $\%_0$ -Gehaltes an Kr. ( $p = 4,7$  Torr,  $d = 1,0$  cm.)  
 — Gemessener Verlauf.  $\circ$  Nach Gleichung (15) berechnet.  
 + Nach Gleichung (14) berechnet.

Penning-Effekt nicht auftritt, wie z. B. bei He-Ne- oder Ar-Kr-Gemischen, treten erwartungsgemäß die starken Neigungsänderungen bei kleinen Zusätzen nicht auf. Bei diesen Gemischen ergibt sich für die Neigung ein durch die Größe des Mischungsverhältnisses bestimmter Wert, der zwischen den beiden jeweilig für die reinen Gaskomponenten geltenden Werten von  $K_1$  liegt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Forschungslaboratorium II der Siemenswerke ausgeführt. Herrn Prof. Dr. G. Hertz möchte ich an dieser Stelle für sein förderndes Interesse bestens danken. Auch Herrn Dr. Ing. habil. R. Schade danke ich für die vielen Anregungen und Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit.

<sup>1)</sup> Vgl. auch Fußnote S. 756. Daß Gleichung (15) auf linear von  $\tau$  abhängige Ionisierungsprozesse hinweist, läßt sich nicht mit Sicherheit behaupten.

(Mitteilung aus dem Forschungslaboratorium II der Siemenswerke.)

## Über die als Nachwirkung von Gasentladungen an den Elektroden auftretende spontane Elektronenemission und die Feldelektronenemission an dünnen Isolatorschichten\*).

Von **Heinz Paetow** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Januar 1939.)

Die Elektroden beliebiger Gasentladungsrohre senden als Nachwirkung vorhergehender Entladungen zeitlich abklingende Elektronenströme aus, die jedoch normalerweise infolge ihrer Kleinheit nur mittels der Zündverzüge erkennbar sind. Die Größe dieser Nachströme wächst proportional mit dem Produkt aus Brenndauer und Stromstärke der vorhergehenden Entladung, bis ein Sättigungswert erreicht ist. Die Emission hat ihren Ursprung in Oberflächenanlagerungen der Elektroden und wird durch die kurzwelligen Photonen der Entladung angeregt. Zu dieser Anregung des Effektes müssen die Photonen eine gewisse Mindestenergie besitzen, je nach Natur und Zusammensetzung der an der Oberfläche befindlichen Substanzen. Der Nachstrom an gewöhnlichen Elektroden läßt sich durch geeignete Präparierung der Elektroden in die bereits bekannte Erscheinung der Feldelektronenemission an dünnen Isolatorschichten überführen. Weitgehende Übereinstimmung beim Vergleich der Erscheinungen zwingt zu dem Schluß, daß die spontane Elektronenemission nach Gasentladungen und damit auch die Eigenregung der Zählrohre ebenfalls eine Feldemission an restlichen isolierenden Oberflächenanlagerungen ist. Es zeigt sich fernerhin, daß auch die Feldemission an der Kathode der sogenannten Spritzentladung durch Photonen angeregt wird und nicht, wie bisher angenommen, durch Ionen.

*1. Einleitung.* Die sogenannte Eigen- oder Selbsterregung der Zählrohre ist nur eine besonders augenfällige Auswirkung der Erscheinung, daß in einem Gasentladungsrohr als Folge vorhergehender Entladungen spontan neue Ladungsträger gebildet werden. Der Effekt zeigt sich weit allgemeiner in der nur wenig beachteten Tatsache, daß der Zündverzug bei Gasentladungen meist sehr klein ist. Legt man nämlich an eine Gasentladungsstrecke eine Spannung, die größer ist als die Zündspannung, so kann eine Zündung erst dann erfolgen, wenn zunächst wenigstens ein Ladungsträger vorhanden ist, der dann in dem angelegten Feld beschleunigt weitere Ladungsträger schafft und somit die Entwicklung der Entladung einleitet. Diese ersten Ladungsträger könnten, abgesehen von einem eventuellen Photoeffekt, nur durch Höhenstrahlung und die radioaktive Umgebungsstrahlung

\*) D 83.

erzeugt werden, und somit müßte ein gewöhnliches Entladungsrohr im Dunkeln Zündverzüge in der Größenordnung von einigen Sekunden zeigen. Die Erfahrung lehrt jedoch, daß insbesondere nach vorhergehenden Entladungen die Zündverzüge um Größenordnungen kleiner sind, und somit noch mehr Ursachen der Trägererzeugung angenommen werden müssen.

Dieses spontane Auftreten von Ladungsträgern nach Gasentladungen wurde bisher hauptsächlich im Zusammenhang mit Arbeiten über die Wirkungsweise der Zählrohre untersucht. Der Ursprung des Effektes wurde teils im Gas<sup>1)</sup>, teils in den Bedeckungen der Elektroden<sup>2)</sup> gesucht, wobei über die Wirkung der Oberflächenschichten meist keine speziellen Vorstellungen entwickelt wurden. Gelegentlich wurde vermutet<sup>3)</sup>, daß die Eigenerrregung eine Feldemission an solchen Stellen ist, wo die Austrittsarbeit durch adsorbierte positive Ionen herabgesetzt wird.

Alle Versuche, den Effekt mit Untersuchungen am Zählrohr zu klären, leiden offenbar unter dem Nachteil, daß das Phänomen der Eigenerrregung zusammen mit den komplizierten Vorgängen des Zählrohrmechanismus betrachtet wird, und daß so eine klare Herausstellung des Problems nicht erfolgen kann. Es erschien daher zweckmäßiger, die Untersuchungen nicht in dem speziellen Fall des Zählrohres vorzunehmen, sondern die Erscheinung ganz allgemein bei gewöhnlichen Gasentladungen zu betrachten, wo sich die Versuche in mancher Beziehung wesentlich einfacher gestalten. Vor allem tritt der Effekt hier viel stärker hervor und braucht daher nicht erst wie beim Zählrohr auf umständliche Weise von dem normalen Dunkel-effekt getrennt zu werden.

**2. Meßweise.** In einem Gasentladungsrohr können geringe Mengen von Ladungsträgern mittels des Zündverzuges gemessen werden. Die Zündverzugszeit einer Entladung setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, dem gleichbleibenden und dem statistischen Zündverzug. Der gleichbleibende Verzug ist die Aufbauzeit der Entladung, während der statistische Zündverzug<sup>4)</sup> davon herrührt, daß zur Einleitung der Entladung mindestens ein Elektron notwendig ist, für dessen Erzeugung Wahrscheinlichkeitsgesetze maßgebend sind. Ist  $\tau$  der Mittelwert des statistischen Zündverzuges,

<sup>1)</sup> A. Trost, ZS. f. Phys. **105**, 399, 1937. — <sup>2)</sup> C. Bosch, Ann. d. Phys. **19**, 65, 1934; W. Christoph, ebenda **26**, 145, 1936; G. Medicus, ZS. f. Phys. **103**, 76, 1936; H. Engelhaaf, ebenda **108**, 19, 1937. — <sup>3)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. **104**, 500, 1937; K. O. Kiepenheuer, ebenda **107**, 145, 1937. — <sup>4)</sup> K. Zuber, Ann. d. Phys. **76**, 231, 1925; M. v. Laue, ebenda **76**, 261, 1925; W. Braunbeck, ZS. f. Phys. **36**, 582, 1926; M. Büge, Arch. f. Elektrotechn. **19**, 480, 1928; R. Strigel, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **11**, H. 21, 52, 1932.

$N$  die Zahl der Elektronen, die pro Sekunde an der Kathode oder in der Entladungsstrecke entstehen, und ist  $W$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der von einem einzelnen Elektron ausgelöste Stoßionisierungsvorgang zur Zündung einer Entladung führt, so ist  $1/\tau = N \cdot W$ . Wie die Rechnung<sup>1)</sup> ergibt, nähert sich  $W$  bei genügend hoher Überspannung asymptotisch dem Werte 1, so daß dann die Beziehung  $N = 1/\tau$  gilt, die auch durch Versuche<sup>2)</sup> bestätigt werden konnte.

Die Größe  $N$  kann also durch Zündverzugsmessungen nur dann bestimmt werden, wenn man mit genügend hoher Überspannung arbeitet. Erstens wird dann die Aufbauzeit klein gegen den statistischen Zündverzug und zweitens ist so die Größe  $W$  festgelegt. Im folgenden sei immer vorausgesetzt, daß diese Bedingungen bezüglich der Überspannung erfüllt sind. Größenordnungsgemäß liegen die Überspannungen, bei denen gearbeitet wurde, zwischen 40 und 200 Volt.

Die Messung der Zündverzüge geschah in einer Anordnung, die von Schade anläßlich einer Arbeit über die Aufbauzeit von Glimmentladungen<sup>3)</sup> entwickelt worden ist und auf die hier zur genauen Beschreibung der Meßapparatur verwiesen sei. Zur Bestimmung des mittleren Zündverzuges hat man eine Reihe von einzelnen Zündverzügen zu messen, wobei jede Einzelmessung unter genau gleichen Bedingungen stattfinden muß. Dazu ist u. a. notwendig, daß das zu untersuchende Glimmentladungsrohr in gleichbleibenden Abständen gezündet und abgeschaltet wird. Dieses geschieht durch einen Mechanismus, der einen Schalter selbsttätig öffnet und schließt, wobei man die Einschalt- und die Pausendauer unabhängig voneinander regulieren kann. In den Entladungspausen bleibt an dem Entladungsrohr noch eine unterhalb der Brennspannung liegende Restspannung bestehen. Diese hat den Zweck, in den Entladungspausen etwaige Restionen aus der Entladungsstrecke fortzuführen.

3. *Ergebnisse der Zündverzugsmessungen.* Um eine Abgrenzung der hier zu besprechenden Erscheinungen vornehmen zu können, ist es notwendig, die Zeitabhängigkeit des Effektes zunächst in einer schematischen Darstellung vorwegzunehmen. Fig. 1 zeigt den mittleren reziproken Zündverzug  $1/\tau = N$  im logarithmischen Maßstab als Funktion der Pausendauer oder Wartezeit  $t_w$  zwischen den Entladungen. Wir sehen also, wieviel Ladungsträger  $N$  zur Zeit  $t_w$  nach einer Entladung im Mittel in der Entladungsstrecke vorhanden sind. Da die während der Pausendauer an den Elektroden

<sup>1)</sup> W. Braunbeck, ZS. f. Phys. **39**, 6, 1926; **107**, 180, 1937; G. Hertz, ebenda **106**, 102, 1937. — <sup>2)</sup> R. Strigel, l. c.; W. Christoph, Ann. d. Phys. **30**, 446, 1937. — <sup>3)</sup> R. Schade, ZS. f. Phys. **104**, 496, 1937.



liegende Restspannung alle Ladungsträger sofort wegführt, ist  $N$  auch gleich der Zahl der pro Sekunde neu entstehenden Ladungsträger.  $N$  als Funktion der Wartezeit  $t_w$  gibt also das Bild eines Stromes, und es ist daher berechtigt, für den Effekt im folgenden das Wort „Nachstrom“ zu gebrauchen. Die Kurve 1 zeigt den Verlauf bei Edelgasen, während die Kurve 2 für unedle Gase gilt. Wir sehen bei Kurve 1 einen sehr steil exponentiell abfallenden Teil, an den sich dann ein langsam nichtexponentiell abnehmender Kurvenzug anschließt. Dieses Bild der Kurve 2 ergibt sich durch eine Überlagerung von zwei völlig verschiedenen Arten von Nachströmen. Der starke, aber sehr rasch abklingende Nachstrom wird durch metastabile Atome verursacht und ist somit nur bei Edelgasen zu finden, während der langsam und nichtexponentiell abklingende Nachstrom bei allen Gasen auftritt. Der durch die metastabilen Atome verursachte Nachstrom ist im allgemeinen schon nach ein bis zwei Zehntelsekunden völlig abgeklungen, so daß dann lediglich der andere Vorgang übrigbleibt. Immerhin erweist sich die öfter geäußerte Ansicht als irrig, daß metastabile Atome höchstens noch  $1/100$  Sekunde nach einer Entladung vorhanden sein könnten und somit z. B. als Ursache für die Eigenerrögen nicht in Frage kämen.

Der von den metastabilen Atomen herrührende Effekt wurde nun in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht, sondern ist Gegenstand einer besonderen Arbeit. Die im folgenden beschriebenen Versuche betreffen daher im allgemeinen nur den anderen Effekt, der bei nicht zu kurzen Wartezeiten allein meßbar ist.

Die ersten Messungen wurden an abgezogenen Rohren gemacht. Die aus Nickel, Kupfer, Aluminium, Molybdän oder Wolfram bestehenden Elektroden wurden vor dem Einbau mit Xylol, dest. Wasser und Alkohol abgespült und mit dem Glühender kurz ausgeglüht. Nach dem Einbau wurden die Rohre ausgespült, dann an der Pumpe bei etwa  $500^{\circ}\text{C}$  vier Stunden lang ausgeheizt und schließlich die Elektroden nochmals mit dem Glühender geglüht. Nach dem Einfüllen des Gases wurden die Rohre sofort vom Pumpgestell abgezogen.

Fig. 2 zeigt eine Messung an einem solchen Rohr. Bei konstant gehaltener Stromstärke  $i$  und Brenndauer  $t_B$  der Entladung wurde die Pausendauer  $t_w$  zwischen den Entladungen variiert und für jede Einstellung der mittlere Zündverzög gemessen. Dargestellt ist der mittlere reziproke Zündverzög  $N$  im logarithmischen Maßstab als Funktion der Wartezeit  $t_w$ . Die Kurve läßt sich nicht durch ein Exponentialgesetz beschreiben, denn das Absinken des Stromes erfolgt anfangs sehr steil und dann immer langsamer. Bei sehr großen Abszissenwerten muß die Kurve in einen Grenzwert ein-

biegen, welcher der äußeren Einstrahlung (Höhenstrahlung usw.) entspricht. Unter normalen Verhältnissen wird dieser Grenzwert, wo also die Nachwirkung vorhergehender Entladungen völlig verschwunden ist und die Zündverzögerungen in der Größenordnung von Sekunden liegen, erst nach einigen

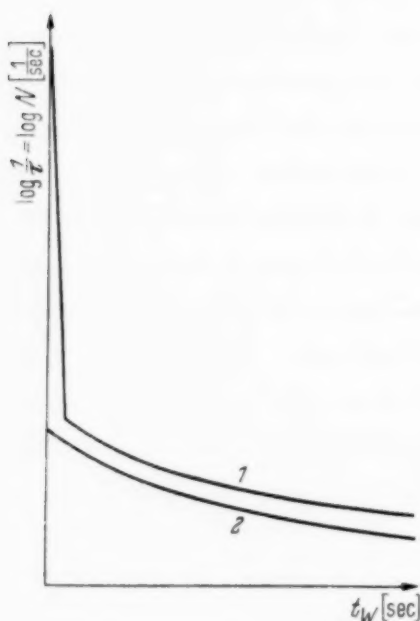


Fig. 1. Zeitlicher Verlauf des Nachstromes (schematisch).  
1: bei Edelgasen. 2: bei unedlen Gasen.

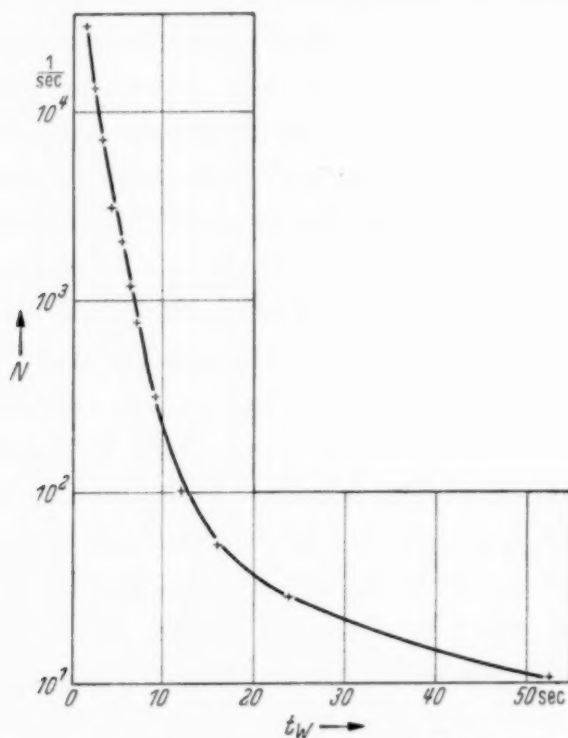


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf des Nachstromes.  
Argon 4 Torr. Nickelelektroden.  
 $i = 1 \cdot 10^{-6}$  A. Townsend-Entladung.  
 $t_B = 1$  sec.

Stunden erreicht sein. Der von den metastabilen Atomen herrührende Nachstrom würde im Maßstab der Fig. 2 kaum hervortreten; er würde nahezu mit der Ordinatenachse zusammenfallen.

Wenn man den ersten Teil der Kurve durch eine Gerade annähert, kann man eine Halbwertszeit der Kurve definieren, die in der Größenordnung von 1 sec liegt. Dies ist sehr bemerkenswert, da von Medicus (l. c.) auch für die Halbwertszeit des Abklingens der Eigenerregungswahrscheinlichkeit von Zählrohren ein Wert von 0,6 bis 0,8 sec gefunden wurde.

Die Kurve der Fig. 2 erwies sich im Verlaufe der Arbeit als vollkommen typisch für den Effekt. Bei Änderung aller Parameter ändert sich gewissermaßen nur der Maßstab der Kurve, während die Art des Kurvenverlaufs auch unter den verschiedensten Umständen immer sehr ähnlich bleibt. Alle folgenden Messungen vereinfachen sich somit ganz wesentlich dadurch, daß die Wartezeit  $t_W$  konstant gehalten werden kann.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit des Effektes von der Stromdichte der Entladungen für zwei verschiedene Brenndauern. Die Entladung brannte als Townsend-Entladung zwischen parallelen Nickelelektroden, so daß es berechtigt ist, von einer gleichmäßigen Stromdichte zu sprechen. Man sieht, daß der Effekt linear mit der Stromdichte ansteigt und dann in einen Sättigungswert übergeht. Bei der kleineren Brenndauer erfolgt der Anstieg langsamer und das Einbiegen in den Grenzwert geschieht erst bei größeren Stromdichten.

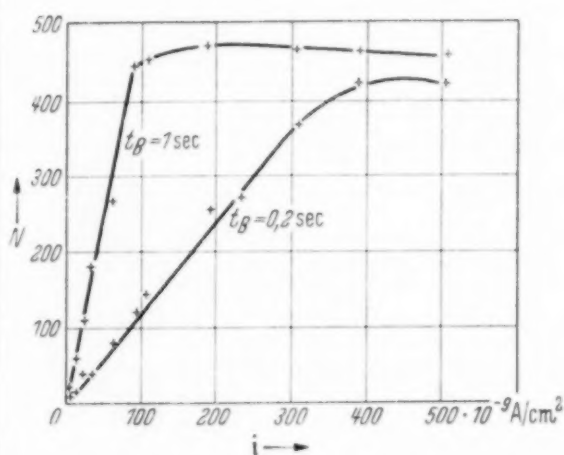


Fig. 3. Nachstrom als Funktion der Stromdichte  $i$  für verschiedene Brenndauer  $t_B$ .

Argon 4 Torr. Nickelelektroden.  
Townsend-Entladung.  $t_W = 6$  sec.

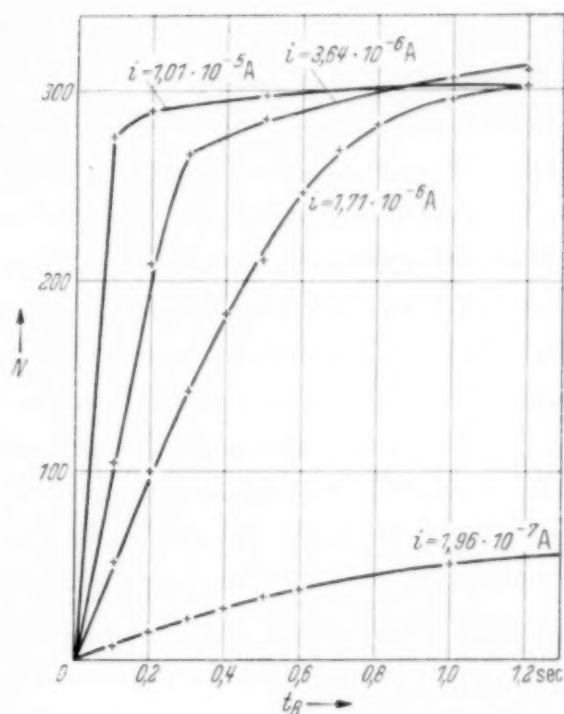


Fig. 4. Nachstrom als Funktion der Brenndauer  $t_B$  für verschiedene Stromstärken  $i$ .

Argon 4 Torr. Nickelelektroden.  
Townsend-Entladung.  $t_W = 7$  sec.

Die Kurven sinken nach Erreichen der Sättigung bei größeren Stromdichten wieder etwas ab. Die Ursache hierfür sind Veränderungen an den Elektroden, die durch die Entladungen selbst hervorgerufen werden. Im nächsten Abschnitt werden diese Vorgänge genauer besprochen werden. Die Veränderungen gehen meist nicht wieder zurück und sind so die Ursache dafür, daß alle Kurven nur in beschränktem Maße reproduzierbar sind.

Die weiteren Messungen in anderen Versuchsrohren ergaben nun, daß es für die Nachströme nicht auf die Stromdichte, sondern nur auf die Stromstärke der vorhergehenden Entladungen ankommt. Dabei ist bemerkenswert, daß die Kurve beim Übergang von der Townsend- zur Glimmentladung stetig verläuft.

Fig. 4 zeigt den Nachstrom als Funktion der Brenndauer für verschiedene Stromstärken. Der Effekt hängt offenbar von der Brenndauer

ganz ähnlich wie von der Stromstärke ab.  $N$  wächst etwa linear mit der Brenndauer, bis ein Sättigungswert erreicht ist. Eine genauere Betrachtung der Kurven zeigt weiterhin, daß bei kleinen Brenndauern der Nachstrom nur von dem Produkt aus Stromstärke und Brenndauer abhängt. Es ist leicht einzusehen, warum dies bei großen Brenndauern nicht mehr sein kann. Der Vorgang der spontanen Erzeugung von Ladungsträgern, der nach der Entladung als ein Nachstrom in Erscheinung tritt, wird bereits während der Entladung einsetzen. Infolgedessen findet in der Zeit, wo die Entladung brennt, neben dem Aufbau bereits ein Abklingen des Effektes statt. Wenn also die Brenndauer in die Größenordnung der Abklingzeit des Nachstromes kommt, wird dieser mit steigender Brenndauer nicht mehr wesentlich größer werden. Die Halbwertszeit des abklingenden Nachstromes liegt nun, wie schon gesagt, etwa bei 1 sec und so kommt es, daß die Kurven der Fig. 5 bei Annäherung an den Abszissenwert 1 sec von der Linearität abweichen und nun immer langsamer anwachsen. Am deutlichsten ist dieses bei der untersten Kurve, die infolge ihrer kleinen Stromstärke auch bei größten Brenndauern niemals den Sättigungswert erreichen wird.

Die Messungen, die den Nachstrom als Funktion von Wartezeit, Brenndauer und Stromstärke zeigen, wurden in insgesamt sechs verschiedenen Rohren mit Argon, Neon, Helium, Wasserstoff, Stickstoff und Luft bei Drucken von 1 bis 25 Torr bestätigt. Da also die Art des Gases und der Gasdruck höchstens von geringem Einfluß auf den Effekt sind, war es sehr unwahrscheinlich, daß die Herkunft der Nachströme im Gas liegt. Es wurde daher die Vorstellung eines von der Kathode ausgehenden Elektronenstromes als Arbeitshypothese angenommen, die sich dann bald bestätigte.

Die verhältnismäßig naheliegende Erklärungsmöglichkeit, daß die positiven Ionen, die auf die Kathode treffen, dort irgendwie den Effekt verursachen, wurde durch folgenden Versuch hinfällig. Es wurde untersucht, wieweit die Richtung der Entladung von Einfluß ist, während ja bei den bisherigen Messungen die den Elektronennachstrom emittierende Kathode auch in den vorhergehenden Entladungen als Kathode diente. Die beiden möglichen Stromrichtungen seien mit I und II bezeichnet. Die Entladung brennt nun beispielsweise viermal in der Richtung I und das fünfte Mal mit gleicher Stromstärke in Richtung II, dann wieder viermal in Richtung I und das fünfte Mal in Richtung II und so fort, wobei Brenndauer und Pausendauer natürlich konstant gehalten werden. Jedesmal beim Zünden der Entladung in Richtung II wird der Zündverzug gemessen. Dieser Zündverzug ist dann im wesentlichen eine Folge der Entladungen, die vorher in der umgekehrten Richtung I durch das Rohr gingen, da ja die Wirkung



der weiter zurückliegenden Entladung II längst abgeklungen ist. Es war sehr überraschend, daß diese umgekehrten Entladungen ganz ähnlich wie jene Entladungen wirken, bei denen Entladungsstrom und Nachstrom die gleiche Richtung haben. Die Kurve *a* (Fig. 5) zeigt das Ergebnis einer solchen Messung, während die Kurve *b* zum Vergleich eine Messung darstellt, wo bei gleicher Stromstärke die Entladungen immer in derselben Richtung

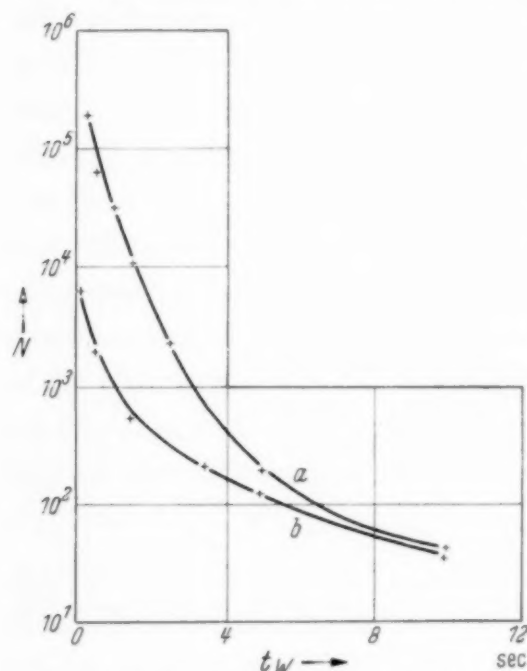


Fig. 5. Zeitlicher Verlauf des Nachstromes einer Elektrode bei verschiedenen Entladungsrichtungen.

*a*: Emittierende Elektrode, Anode der Entladung. *b*: Emittierende Elektrode, Kathode der Entladung.

Wasserstoff 10 Torr. Nickelelektroden.  
 $i = 0,5 \text{ mA}$ .  $t_B = 0,2 \text{ sec}$ .

liefen. Es zeigte sich in der Folge auch bei Messungen in anderen Versuchsrohren stets, daß die Kurve *a* höher liegt als *b*, und zwar waren die Anfangswerte der Kurve *a* in den einzelnen Fällen etwa das Zwei- bis Zehnfache der Anfangswerte von Kurve *b*.

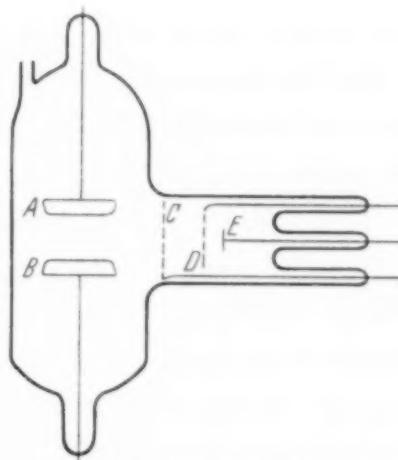


Fig. 6. Versuchsrohr.

Da es unwahrscheinlich ist, daß Ionen und Elektronen beim Auftreffen auf eine Elektrode dort gleiche Wirkungen hervorrufen, mußte man sich jetzt fragen, welche Wirkung der Entladung auf die Elektroden bei beiden Entladungsrichtungen in gleicher Weise auftreten kann.

Es können vor allem die Photonen der Entladung unabhängig von der Stromrichtung auf die Elektroden gelangen. Der im folgenden beschriebene Versuch erweist nun tatsächlich, daß lediglich die Photonen für den Effekt verantwortlich zu machen sind. In einem Entladungsrohr (Fig. 6) befinden sich außer den Hauptelektroden *A* und *B* in einem Ansatz noch drei weitere Elektroden *C*, *D* und *E*, wovon *C* und *D* Netzelektroden sind. Es wird der Zündverzug der Entladung zwischen *A* und *B* untersucht, wenn vorher das Licht einer Nebenentladung, die zwischen *D* und *E* gebrannt hatte,

auf die Hauptelektroden *A* und *B* gefallen war. Der Zündverzug ist tatsächlich nach einer solchen vorhergehenden Bestrahlung erniedrigt: d. h. das kurzwellige Licht einer Entladung ruft zwischen den Elektroden einen Nachstrom hervor. Es wurde genau untersucht, in welchem Maße doch noch Ladungsträger während des Brennens der Nebenentladung auf *A* und *B* gelangen können. Die Netzelektrode *C* soll die Nebenentladung von dem Hauptraum abschirmen. Solange die Entladung zwischen *D* und *E* brennt, sind die Elektroden *A*, *B* und *C* auf gleichem Potential, so daß tatsächlich keinerlei Ströme zwischen diesen Elektroden bemerkbar sind. Liegt jedoch zwischen *A* und *B* eine kleine Spannungsdifferenz, so fließen kleine Ströme, da das sehr kurzwellige Licht der Nebenentladung Photoelektronen an den Elektroden auslöst. Da jedoch bekannt ist, in welchem Maße durch Ströme dieser Größe ein Nachstromeffekt hervorgerufen wird, kann man ohne weiteres abschätzen, daß auch dann der gemessene Nachstrom nicht von diesen kleinen Photoströmen hervorgerufen werden kann. Erst wenn die Spannung zwischen *A* und *B* dicht unterhalb der Zündspannung liegt, wird der Photostrom durch Gasverstärkung so groß, daß ein zusätzlicher Einfluß auf den Effekt stattfindet.

Es ist klar, daß von den Photonen der Entladung nur die kurzwelligen diesen „nachwirkenden Photoeffekt“ hervorrufen können. In einem weiteren Versuch wurde der in Frage kommende Wellenlängenbereich noch weiter eingeeengt. Es wurde beobachtet, ob das Licht einer Quecksilber-Quarzlampe, das durch ein flaches Quarzfenster von 4 cm Durchmesser auf die Elektroden fällt, einen Nachstrom hervorrufen kann. Es zeigte sich jedoch keine Beeinflussung der Zündverzüge durch solche vorhergehenden Bestrahlungen. Die wirksamen Photonen müssen demnach kurzwelliger als 2000 Å sein.

Wenn die auf die Kathode auftreffenden Ionen den Effekt hervorgerufen hätten, wäre es kaum zu erklären gewesen, wieso das Umspringen von der Townsend- zur Glimmentladung ohne Einfluß auf den Effekt bleibt, da doch bei diesem Wechsel der Entladungsform die von der Entladung getroffene Elektrodenoberfläche viel kleiner wird. Andererseits muß man nun annehmen, daß bei diesem Übergang trotz der veränderten Feldverhältnisse die Zahl der erzeugten kurzwelligen Photonen sich nicht wesentlich ändert. Die Menge der für den Effekt wirksamen Photonen wächst offenbar linear mit der Stromstärke.

Die Frage, wieso die Kathode einen stärkeren Nachstrom aussendet, wenn sie in der vorhergehenden Entladung Anode statt Kathode war, muß zunächst noch offen bleiben.

4. *Der Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden.* An einem sauber behandelten und gut ausgeheizten Rohr wurden erst einige Meßreihen aufgenommen und dann mittels eines Trümmerventils ein kleiner Ansatz geöffnet, in dem sich ein Quecksilbertropfen befand. Die nunmehr gemessenen Nachströme waren um etwa eine Größenordnung niedriger als vorher. Diese Erniedrigung der Elektronennachströme durch Quecksilber ist in Übereinstimmung mit einer Beobachtung von Medicus<sup>1)</sup>, der eine Abnahme der Eigenerrögen von Zählrohren unter der Einwirkung von Quecksilber bemerkte.

Das wesentlichste Ergebnis der Untersuchungen über den Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit war die Erkenntnis, daß die spontane Elektronenemission mit fortschreitender Reinigung der Kathode immer kleiner wird und schließlich fast ganz verschwindet. Die Voraussetzung für das Auftreten der Nachströme ist das Bestehen irgendwelcher Absorptionsschichten an der Kathode. In insgesamt 18 verschiedenen Entladungsrohren konnte dies ohne Ausnahme bestätigt werden. Die abgezogenen Rohre wurden meist mehrmals wieder an das Pumpgestell angesetzt, dort kurz ausgeheizt und ausgeglüht und dann mit andersartiger Gasfüllung für neue Messungen wieder abgezogen. Jedes Mal nach einer solchen Behandlung war der Nachstromeffekt geringer als vorher, bis er schließlich so klein wurde, daß die Messungen nichts besonderes mehr ergeben konnten.

Systematische Versuche wurden dann mit solchen Rohren gemacht, die an der Pumpapparatur blieben. Um Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurde die Größe  $N$  immer bei solcher Stromstärke und Brenndauer gemessen, wo der Effekt bereits gesättigt ist. Die folgenden Angaben beziehen sich auf eine Brenndauer von 1 sec, eine Stromstärke von 0,5 mA und eine Wartezeit von  $\frac{1}{2}$  sec. Bei einem neuen Rohr, dessen Elektroden nach dem Einbau noch nicht ausgeglüht worden sind, liegt  $N$  am höchsten, und zwar etwa in der Größenordnung zwischen  $10^4$  und  $10^5$ . Das Ausheizen des Rohres spielt nur eine geringe Rolle. Wenn man die Kathode im Vakuum einmal kurz auf Rotglut bringt, erhält man nach der Gaseinfüllung für  $N$  einen Wert, der etwa bei  $10^3$  liegt. Nach weiterem Ausglühen liegt  $N$  vielleicht zwischen  $10^2$  und  $10^3$  und schließlich erreicht man bei fortgesetzter Behandlung allmählich einen untersten Wert, der etwa zwischen  $10^1$  und  $10^2$  liegt. Ein noch weiteres Herunterdrücken von  $N$  ist normalerweise nicht möglich, was auf folgendem beruht. Die Anregung des Nachstromes geschieht durch die kurzwelligen Photonen der Entladung, die in fast alle

<sup>1)</sup> G. Medicus, ZS. f. Phys. **103**, 97, 1936.

Teile des Entladungsrohres gelangen können. Außer den eigentlichen Elektrodenflächen, an denen die Entladung ansetzt, kommen somit auch noch andere Teile für den Emissionseffekt in Frage, insbesondere die Halterung der Elektroden und vielleicht auch in geringerem Maße die Glaswände. Da es normalerweise nicht möglich ist, alle Teile, insbesondere die in der Nähe der Einschmelzungen, so hoch auszuglühen, wie es nötig wäre, bleibt immer noch ein Resteffekt übrig. Dieser Resteffekt ist nur deshalb

so klein, weil die Wahrscheinlichkeit, daß ein von den entlegenen Teilen des Rohres startendes Elektron eine Zündung verursacht, sehr gering ist. Diese Zündwahrscheinlichkeit wird mit der Spannung anwachsen, womit erklärt wird, wieso  $N$  bei höheren Überspannungen noch etwas spannungsabhängig erscheint.

Das Elektrodenmaterial hat offenbar keinen direkten Einfluß auf den Effekt. Von Bedeutung ist es nur insofern, als man die einzelnen Metalle verschieden hoch ausheizen kann. Die Oberfläche von Aluminium ist, insbesondere wegen der stets vorhandenen Oxydschichten,

am schwierigsten zu behandeln, worauf auch die Unbrauchbarkeit dieses Materials für Zählrohrkathoden beruht. Wolfram kann weitaus am besten entgast und gereinigt werden, und die aufschlußreichsten und am besten reproduzierbaren Versuche wurden daher auch an Rohren mit Wolframelektroden gemacht. Sehr gut bewährte sich eine Anordnung, wo die Kathode aus einer  $10^{-3}$  cm

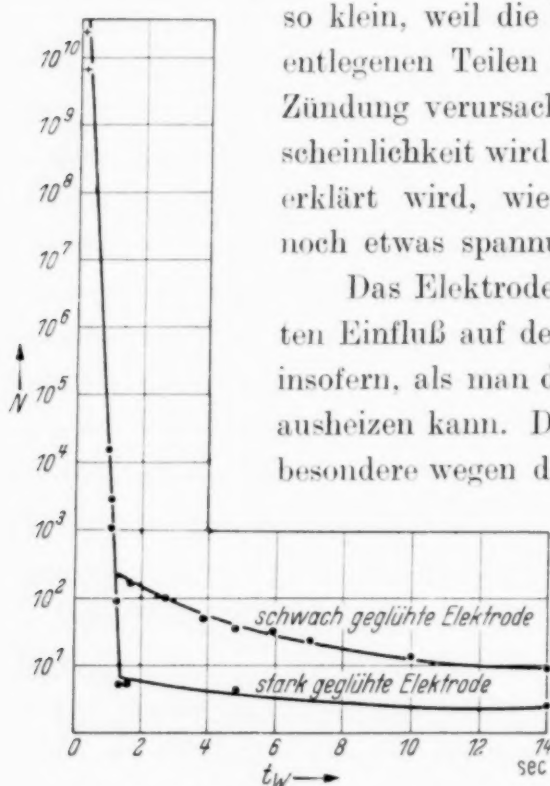


Fig. 7. Nachströme von zwei verschiedenen stark ausgeheizten Wolframspiralen. Die zwei mit einem Kreuz bezeichneten Meßpunkte sind durch direkte Messung im ballistischen Galvanometer erhalten. Die anderen Meßpunkte sind durch Zündverzugsmessungen erhalten.

Neon 5 Torr.  $i = 1 \cdot 10^{-6}$  A.  $t_B = 1,5$  sec.

dicken Wolframfolie bestand, die durch eine darunter liegende Wolframglühwendel sehr bequem und gut ausgeheizt werden konnte. Da die Folie oft stundenlang auf über  $2000^{\circ}$  C geheizt wurde, war das Rohr mit einem Kühlmantel für Wasser umgeben. Außer der Folie, der Heizwendel und den Einschmelzdrähten waren alle Teile des Aufbaues aus Molybdän. Die Anode in diesem Rohr war ein Stab, dessen Spitze sich dicht über der Mitte der rund geschnittenen W-Folie befand. Durch die hierbei entstehenden Feldverhältnisse sollte die Zündwahrscheinlichkeit für Elektronen, die in entfernteren Teilen des Rohres entstehen, besonders klein werden. Tatsächlich war bei extrem ausgeheizter Folie die Nacherregung in diesem



Rohr geringer als bei allen früheren Versuchen. Während vor dem Ausheizen auch bei geringer Stromstärke  $N$  in der Größenordnung von  $10^5$  liegt, erhält man nunmehr auch nach stärksten Entladungen Werte von  $N$ , die kleiner als  $10^1$  sind. Arbeitet man vollends mit kleinen Stromstärken und Brenndauern, so ergeben sich Zündverzögerungen in der Größenordnung von Sekunden, d. h. für die Zündung der Entladungen kommen im wesentlichen nur noch die Höhenstrahlung und ähnliche äußere Einwirkungen in Betracht. Noch etwas günstiger liegen die Verhältnisse in Rohren, wo die Kathoden einfach aus Wolframwendeln bestehen, deren Zuführungsdrähte mit kleinen Glasröhrchen umschlossen sind, so daß die Elektronenemission dieser schwach ausgeheizten Teile verhindert wird. Fig. 7 zeigt Messungen an einem solchen Rohr mit verschiedenen behandelten Elektroden, wo einmal die schwach ausgeheizte und das andere Mal die stark ausgeheizte Spirale als Kathode dient. An diesem sehr instruktiven Bild ist vor allem der ungewöhnlich lang andauernde Nachstrom der metastabilen Atome bemerkenswert, der in den bisherigen Messungen kaum in Erscheinung getreten ist. Die zwei mit einem Kreuz bezeichneten Meßpunkte bei sehr kurzen Wartezeiten wurden durch ballistische Messung des Nachstromes mit einem Lichtzeigerinstrument erhalten, während alle übrigen Meßpunkte aus den üblichen Zündverzögerungsmessungen stammen. Deutlich ist zu sehen, daß die Beschaffenheit der Elektrode nur für den lang andauernden Nachstrom von Bedeutung ist. Bei der hoch geglühten Elektrode ergibt sich die seltsame Erscheinung, daß man 1,4 sec nach der Entladung sehr große Zündverzögerungen erhält, während sie bei 1,2 sec schon unmeßbar klein sind.

Ogleich es sehr große Mühe kostet, die wirksamen Oberflächenanlagerungen zu beseitigen, ist es keineswegs einfach, nun wieder den alten Zustand herzustellen. Einfaches Einlassen irgendwelcher Gase oder kurzes Stehenlassen des offenen Rohres an atmosphärischer Luft kann den einmal beseitigten Effekt nicht wieder hervorrufen. Erst wenn die Elektroden wochenlang mit der Außenluft in Verbindung stehen, bekommen sie allmählich wieder ihre alte Fähigkeit, nach Gasentladungen spontan Elektronen zu emittieren. Sehr schnell und gut kann man jedoch eine Elektrode wieder in den Anfangszustand versetzen, wenn man die Oberfläche künstlich mit Öl, Fett und Staub etwas verunreinigt. Auch wenn man dann wieder abspült und ausglüht, zeigt die Elektrode jetzt wieder hohe Emissionswerte. Erst nach weiterem langen Ausglühen bei sehr hoher Temperatur geht der Effekt wieder gegen Null. Die Veränderungen, die die Elektroden bei längerem Stehen an der Luft erfahren, sind demnach ebenfalls solche gröberen Verunreinigungen; vor allem ist eine Ablagerung von Staub durchaus wahrscheinlich. Es ist jetzt auch klar, weshalb neue Rohre einen

so kräftigen Effekt zeigen. Einfaches Abspülen wird kaum genügen, um die Oberfläche selbst von etwas gröberen Teilchen restlos zu befreien. Nach kurzem Ausglühen ist dann die Metalloberfläche allerdings wohl zum größten Teil frei von Adsorptionsschichten. Eine eventuell doch noch bestehende monoatomare Gashaut würde ohne wesentlichen Einfluß auf den Effekt sein. Jedoch an ganz vereinzelt Stellen sind durch Zufall stärkere mehratomare Anlagerungen von irgendwelchen Fremdatomen zurückgeblieben, vielleicht sogar zusammenhängende kleine Fremdkörper, und diese Reste genügen dann, um den absolut genommen doch recht kleinen Effekt hervorzurufen. Die Wirksamkeit dünner Oxydschichten muß ebenfalls in Betracht gezogen werden (siehe Abschnitt 7).

Einen weiteren wichtigen Hinweis zur Aufklärung des Effektes gaben die Versuche über den Einfluß des Sauerstoffs. Es wurde in der üblichen Weise aus Kaliumpermanganat Sauerstoff entwickelt und darin in den Versuchsrohren bei Drucken von etwa  $\frac{1}{10}$  Torr kurze Zeit hindurch Entladungen gebrannt. Dann wurde der Sauerstoff weggepumpt und nacheinander verschiedene Gase eingelassen, um die Größe des Nachstromeffektes zu messen. Es ergibt sich, daß nach der Sauerstoffbehandlung bei den Gasen Ar, Kr, Xe,  $N_2$  und Luft die Nachströme um Größenordnungen geringer geworden sind. Bei Neon und Helium dagegen ist der Effekt entweder gleichgeblieben oder sogar noch größer geworden. Unter etwa gleichen Verhältnissen liegt beispielsweise die Größe  $N$  bei den einzelnen Gasen zwischen 2000 und 8000. Nach der Sauerstoffbehandlung ist dann  $N$  bei Neon und Helium etwa 5000 bis 20000 und bei allen übrigen Gasen 30 bis 80. Durch kurzes Ausheizen der Kathode bei Rotglut wird dann die Wirkung der Sauerstoffbehandlung wieder rückgängig gemacht, abgesehen von einer gewissen Erniedrigung der Nachströme infolge der dabei auftretenden Reinigung der Elektroden. Bemerkenswert ist weiterhin, daß einfaches Einlassen von Sauerstoff ohne Brennen einer Entladung auch schon von geringem Einfluß ist.

Die Wirkung der Sauerstoffentladung ist sicherlich eine Anlagerung von Sauerstoff an den Elektroden, und zwar erfolgt diese Anlagerung nicht nur an der Kathode der Sauerstoffentladung, sondern auch an der Anode, was auf das Vorhandensein wesentlicher Mengen von negativen Sauerstoffionen hindeutet. Auffallend ist, daß die Beseitigung des Sauerstoffs schon bei verhältnismäßig geringen Temperaturen auf einfache Weise gelingt. Es kann sich also schwerlich um Bildung monoatomarer Schichten handeln, da diese meist außerordentlich fest gebunden sind.

Wichtig ist weiterhin, daß eine Wirkung der Sauerstoffentladungen nur dann auftritt, wenn sich an den Elektrodenoberflächen noch irgend-

welche Verunreinigungen befinden, d. h. es muß noch ein merklicher Nachstromeffekt vorhanden sein. Bei sehr hoch ausgeglühten Elektroden bleibt eine Sauerstoffbehandlung ohne Einfluß, während man hier vielleicht für Helium und Neon eine Steigerung des Effektes erwartet hätte. Man muß daher vermuten, daß der Sauerstoff nur soweit für den Effekt von Bedeutung ist, wie die Anlagerung an bereits bestehende Oberflächenverunreinigungen stattfindet.

Der Grund für das besondere Verhalten von Neon und Helium ist darin zu suchen, daß bei Entladungen in diesen Gasen energiereichere Photonen auftreten als in den anderen Gasen. In Neon kommen Übergänge bis zu 21,5 e-Volt und bei Helium sogar bis zu 24,5 e-Volt vor, während die Photonen der anderen Gase alle unter 16 e-Volt Energie liegen. Man kann sich nun vorstellen, daß bei Anwesenheit von Sauerstoff an den Elektroden dieser erst irgendwie ionisiert werden muß, damit der Nachstromeffekt auftreten kann. Die Ionisierungsenergie der adsorbierten Sauerstoffteilchen ist nicht ohne weiteres anzugeben, da man von vornherein nie wissen kann, ob ein adsorbiertes Teilchen eine höhere oder niedrigere Ionisierungsspannung hat als das freie Atom. Nehmen wir an, zur Ionisierung des gebundenen Sauerstoffs sei eine höhere Energie von etwa 16 e-Volt nötig, was durchaus im Bereich des Möglichen liegt, so ergibt sich ohne weiteres, daß bei Helium und Neon ein Unterschied gegenüber den anderen Gasen auftreten muß.

Man kann nunmehr die bereits früher erwähnten Veränderungen verstehen, die unter Einwirkung der Entladung an den Elektroden vor sich gehen. Bei Glimmentladungen findet eine Art Kathodenzerstäubung statt, die sich meist in einer Herabsetzung des Effektes äußert. Weiterhin kann man des öfteren beobachten, daß besonders nach längeren und stärkeren Entladungen, auch wenn sie immer in derselben Richtung durch das Rohr gingen, an allen beiden Elektroden die Nachströme kleiner werden. Durch kurzes Glühen der Elektroden können diese Veränderungen rückgängig gemacht werden, während andererseits eine Neufüllung des Gases ohne Einfluß bleibt. Wahrscheinlich ist der Grund für diese Veränderungen auch eine Sauerstoffbedeckung der Elektroden. Die in jeder Gasfüllung vorhandenen geringen Sauerstoffreste werden ionisiert und gelangen so auf beide Elektroden. Da der Effekt offenbar sehr empfindlich auf Sauerstoff reagiert, werden sich schon sehr geringe Mengen bemerkbar machen. In einem Falle wurde 0,1% Sauerstoff zu Argon zugelassen, woraufhin die Erscheinung ganz besonders deutlich und ausgeprägt auftrat.

Sicherlich sind noch andere Prozesse an den Elektroden von Einfluß, jedoch würde es zu weit führen, diese alle genauer zu untersuchen.

5. *Bedeutung der Ergebnisse für die Zählrohrtechnik.* Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich nur in wenigen Fällen mit den Beobachtungen vergleichen, die sich bei den Arbeiten über Zählrohre ergeben haben, da nicht immer zu ersehen ist, wieweit die Eigenerrregung für das Funktionieren oder Nichtfunktionieren des betreffenden Zählrohres verantwortlich ist. Alle hier besprochenen Nachwirkungserscheinungen der Entladungen treten jedenfalls beim Zählrohr viel schwächer auf, da die bei einem Entladungsstoß durchgehende Elektrizitätsmenge dort sehr gering ist.

Es läßt sich jetzt verstehen, daß hinsichtlich der Eigenerrregung beim Ausheizen und Reinigen der Elektroden so verschiedene Erfahrungen gemacht worden sind. Wenn sich z. B. auf der Kathode vorher Quecksilber oder Sauerstoff befunden hat, kann das Ausheizen die Eigenerrregung vermehren, während anderenfalls eine Verringerung eintreten wird. Auch daß eine gewisse Sauerstoffbehandlung des Kathodenzyinders sich günstig auswirkt, ist eine in der Praxis öfter gemachte Erfahrung, die nun bis zu einem gewissen Grade ihre Erklärung findet. Mit der günstigen Wirkung des Sauerstoffs hängt es vielleicht auch zusammen, daß sich Luft als Füllgas so gut bewährt, während andererseits die vielfach schlechte Brauchbarkeit der Edelgase von dem Nachstrom der metastabilen Atome herrührt.

6. *Zusammenhang mit der Feldelektronenemission an dünnen Isolatorschichten.* Wie bereits erwähnt, werden durch Aufbringen größerer Verunreinigungen auf die Elektrodenoberfläche die Nachströme derart groß, daß eine Messung mittels der Zündverzüge nicht mehr möglich ist. Die Beobachtung erfolgt dann durch direkte elektrometrische Strommessung bei Spannungen unterhalb der Zündspannung, so daß man damit gasverstärkte Nachströme mißt.

Elektroden, auf die mit einem Pinsel etwas Staub aufgetragen ist, haben Nachströme in der Größenordnung von  $10^{-13}$  Amp. Noch stärker wird der Effekt bei Verwendung von Magnesiumoxyd. Die Elektroden werden mit dem MgO-Pulver eingerieben und dann wieder leicht abgewischt, so daß das zurückbleibende MgO gerade noch durch das Mattwerden der vorher blanken Metalloberfläche erkennbar ist. Das Aufbringen größerer Mengen würde etwa denselben Einfluß haben. Aus Fig. 8 ersehen wir, daß auch solche Elektroden erheblich größere Nachströme aussenden, wenn sie in der vorhergehenden Entladung Anode waren.

Wird das MgO bzw. irgendein anderes Isoliermaterial nicht direkt auf das Metall aufgetragen, sondern legt man noch eine halbleitende Schicht, z. B. von Aquadag, dazwischen, so tritt hinsichtlich der Nachströme keine wesentliche Änderung auf (Fig. 9). Lediglich der Unterschied zwischen den



beiden Entladungsrichtungen tritt hier schwächer hervor. Die Entladung zeigt jedoch ein sehr bedeutsames Verhalten. Wenn die präparierte Elektrode Kathode ist, tritt eine sogenannte Spritzentladung<sup>1)</sup> auf, d.h. die Entladung setzt ohne Kathodenfall unmittelbar an der Kathodenoberfläche an und brennt mit hoher Stromdichte bei niedriger Spannung. Diese Entladungsform tritt fast immer dann auf, wenn sich auf einer halbleitenden Unterlage

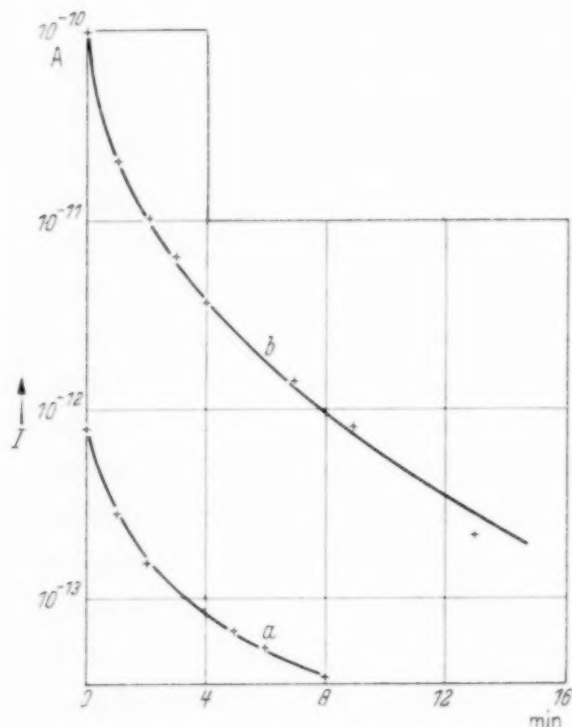


Fig. 8. Nachstrom von einer Nickel-MgO-Elektrode.

Neon 3 Torr.

a: Emittierende Elektrode, Kathode der Entladung. b: Emittierende Elektrode, Anode der Entladung.

$i = 0,1 \text{ mA}$ .  $t_B = 1 \text{ sec}$ .

Saugspannung  $U_0 = 150 \text{ Volt}$ .

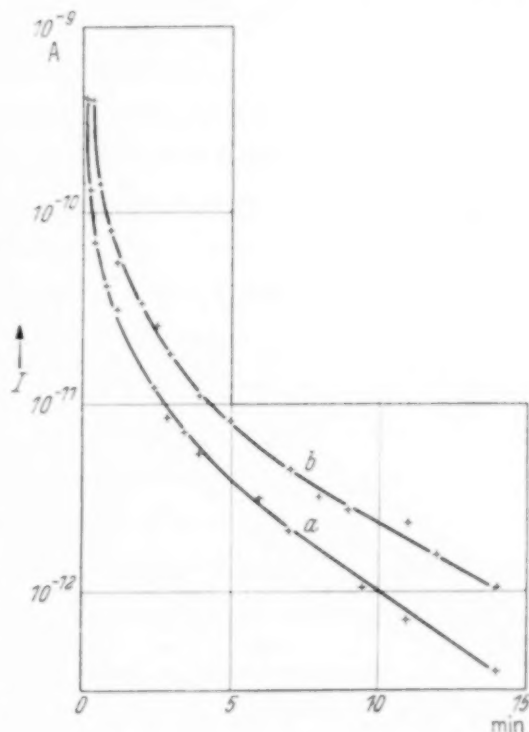


Fig. 9. Nachstrom von einer Nickel-Aquadag-MgO-Elektrode.

Neon 2 Torr.

a: Emittierende Elektrode, Kathode der Entladung. b: Emittierende Elektrode, Anode der Entladung.

$i = 0,3 \text{ mA}$ .  $t_B = 1 \text{ sec}$ .

Saugspannung  $U_0 = 150 \text{ Volt}$ .

geringe Mengen einer isolierenden Substanz befinden. Die Ursache dafür ist eine Feldelektronenemission, die dadurch hervorgerufen wird, daß sich die Isolator Körnchen unter Einwirkung der Entladung positiv gegenüber ihrer Unterlage aufladen und somit an der Oberfläche ein starkes Feld entsteht<sup>2)</sup>. Im allgemeinen wird die Ansicht vertreten, daß die Aufladung durch die positiven Ionen verursacht wird. Die Feldelektronen haben unmittelbar beim Austritt aus der Kathode eine der Aufladung entsprechende Geschwindigkeit von 20 e-Volt oder mehr und sind somit fähig, schon un-

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze u. H. Fricke, ZS. f. Phys. **86**, 821, 1933. —

<sup>2)</sup> H. Schnitger, ebenda **96**, 551, 1935.

mittelbar an der Kathodenoberfläche zu ionisieren, womit sich die oben geschilderte Entladungsform ergibt. Nach Abschalten der Entladung wird die Aufladung erst allmählich neutralisiert, so daß die Emission noch einige Zeit hindurch andauert. Es ist nicht völlig klar, wieso eine halbleitende Unterlage zur Ausbildung der Spritzentladung nötig ist. Güntherschulze vermutet<sup>1)</sup>, daß ohne den Halbleiter die Stromdichte so groß werden würde, daß eine thermische Zerstörung der emissionsfähigen Stellen eintritt.

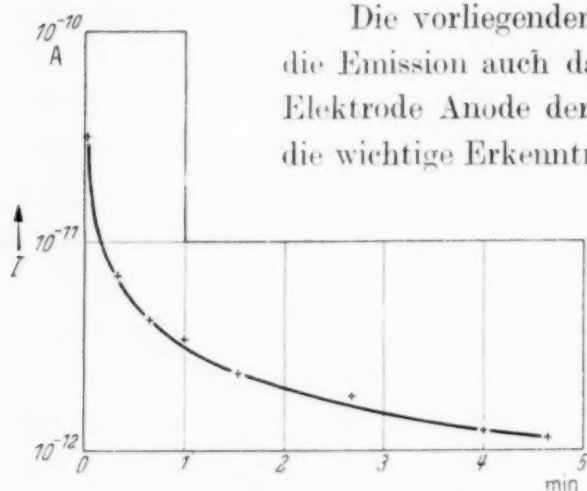


Fig. 10. Elektronenemission einer Nickel-Aquadag-MgO-Elektrode nach Bestrahlung durch eine Nebentladung.  
Argon 2 Torr.  
Saugspannung  $U_0 = 200$  Volt.

Die vorliegenden Versuche haben nun gezeigt, daß die Emission auch dann auftritt, wenn die betreffende Elektrode Anode der Entladung war. Hieraus entsteht die wichtige Erkenntnis, daß die Aufladung der Isolator-

körnchen nicht, wie bisher angenommen, durch die positiven Ionen verursacht wird. Man kann vielmehr in der gleichen Weise wie bei den Zündverzügen die Wirksamkeit der Photonen zeigen. In demselben Rohr (Fig. 6) sind jetzt die Hauptelektroden mit MgO bedeckt, und zwar bei der einen unter Zwischenschaltung einer Aqua-

dagschicht. Nach vorhergehender Bestrahlung durch die Nebentladung senden diese Elektroden tatsächlich verhältnismäßig kräftige Elektronenströme aus (Fig. 10). Die Anregung der Feldelektronenemission an dünnen, nichthomogenen Isolatorschichten geschieht also durch die kurzwelligen Photonen der Gasentladungen.

Es muß noch bemerkt werden, daß die Stärke der Emission etwa linear mit Brenndauer und Stromstärke bis zu einer gewissen Sättigung anwächst.

Man gelangt bei Betrachtung aller Versuchsergebnisse zu dem Schluß, daß auch die spontane Elektronenemission gewöhnlicher Elektroden eine Feldemission an isolierenden Oberflächenanlagerungen ist. Die Berechtigung hierzu ergibt sich daraus, daß man durch verschiedene Behandlung der Elektroden die eine Erscheinung in die andere kontinuierlich überführen kann. Die von den Elektroden ausgehenden Ströme unterscheiden sich nur durch ihre Größe, während sie folgende Merkmale gemeinsam haben:

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **86**, 778, 1933.

1. Die Form der Abklingkurve.
2. Die Abhängigkeit von der in der Entladung durchgegangenen Elektrizitätsmenge.
3. Die Anregung der Ströme durch die kurzwelligen Photonen.
4. Eine teilweise Zerstörung des Effektes, wenn die Elektroden von einer Entladung als Kathode getroffen werden.

Vermutlich ist mehr oder minder jede mehratomare isolierende Oberflächenanlagerung zu dem Feldemissionseffekt fähig. Eine Bedingung dazu ist noch, daß die Atome der isolierenden Substanz von den Photonen der Entladung ionisiert werden können. Bei den zufälligen Verunreinigungen, die sich auf einer neu hergestellten Elektrode befinden, scheint dies stets der Fall zu sein, zumal es sich dabei wohl um ein Gemenge verschiedenster Stoffe handelt. Vielleicht hat die Vorstellung einige Berechtigung, daß die Elektronen durch die Photonen stufenweise durch das Isoliermaterial durchbewegt werden, wobei einige an den Rand des Teilchens gelangen, dieses verlassen und somit positiv aufladen. Die Wirksamkeit des Sauerstoffs, die im vierten Abschnitt besprochen wurde, ist dabei nicht ganz klar. Vielleicht ist es so, daß die Sauerstoffatome die aktiven Fremdkörperchen wie ein Schutzwall umgeben, der dann von den Elektronen der eingeschlossenen Isoliersubstanz nur passiert werden kann, wenn auch die Sauerstoffatome zeitweise ionisiert sind.

Es besteht noch die Frage, auf welche Weise die positive Aufladung der Isolator Körnchen wieder neutralisiert wird. Es kann dies entweder durch normale Elektronenleitfähigkeit der Anlagerungssubstanz geschehen, was eine starke Temperaturabhängigkeit ergeben müßte, oder durch die Feldelektronen selbst, wenn sie nach dem Herausreißen aus dem Metall zum Teil in der Isolierschicht stecken bleiben. Die Versuche über die Temperaturabhängigkeit der Nachströme geben darüber wegen der schlechten Reproduzierbarkeit keine einwandfreie Auskunft. Immerhin steht fest, daß die Elektroden bei Kühlung mit flüssiger Luft bedeutend stärkere und länger anhaltende Nachströme aussenden. Als Grund hierfür kann außer der verringerten Leitfähigkeit jedoch auch eine Kondensation irgendwelcher Dämpfe in Frage kommen. Bei dem sehr ähnlich gelegenen Fall der Feldelektronenemission an Isolatorschichten vom Typus  $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cs}_2\text{O}$  wurde jedoch einwandfrei eine starke Temperaturabhängigkeit festgestellt<sup>1)</sup>. Vermutlich sind in den hier besprochenen Fällen beide Arten des Ladungsausgleichs maßgeblich.

<sup>1)</sup> J. Mühlenpfordt, l. c.

Es ist nicht verwunderlich, daß die Entladungsrichtung auf die Emission einer Elektrode von Einfluß ist, wenngleich man den hierbei tatsächlich wesentlichen Vorgang nicht genau erkennen kann. Wenn die positiv aufgeladenen Isolator Körnchen an der Anode entstehen, wird sich um sie herum eine besonders starke Elektronenkonzentration einstellen. Solange diese negative Raumladung besteht, also während der Entladung, wird vielleicht infolge einer gewissen Abschirmung des an der Metalloberfläche angreifenden Feldes die Feldemission etwas zurückgedrängt werden. Infolgedessen wird auch die Neutralisation der positiven Aufladung in dieser Zeit geringer sein, so daß während der Brenndauer der Effekt gewissermaßen „geschont“ wird. Umgekehrt wird in dem Falle, wo die emittierenden Stellen an der Kathode erzeugt werden, eine besondere Beanspruchung des Emissionsmechanismus auftreten. Bei einer halbleitenden Unterlage ist diese Beanspruchung eventuell geringer, wodurch sich erklären würde, weshalb bei einer Aquadag-Zwischenschicht der Einfluß der Entladungsrichtung geringer ist (Fig. 10).

7. *Die Feldelektronenemission an homogenen Isolatorschichten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Al.* Es müßte nun noch untersucht werden, ob vielleicht auch die Feldemission an homogenen Isolatorschichten, die bisher in der Hauptsache bei Schichten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Al betrachtet wurde<sup>1)</sup>, durch Photonen angeregt wird. Das Ergebnis der Versuche ist kurz folgendes: Im Gegensatz zu den inhomogenen Schichten emittieren die homogenen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Al nur dann Feldelektronen, wenn sie in der Entladung als Kathode gedient haben (Fig. 11). Ein abweichendes Verhalten tritt bei Entladungen in Helium auf. Hier emittiert die Schichtelektrode auch als Anode einer Entladung (Fig. 12) und nach Belichtung durch eine Nebenentladung. Bei den homogenen Schichten verursachen also, wie schon vermutet worden ist<sup>1)</sup>, die positiven Ionen die Aufladung, indem sie sich an die Vorderfläche der Isolierschicht ansetzen. Bei Helium tritt nun noch zusätzlich der zweite Effekt auf, bei dem eine andersartige Aufladung durch Photonen stattfindet. Diese Sonderstellung des Heliums rührt wieder davon her, daß nur dessen energiereiche Photonen das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  anregen bzw. ionisieren können.

Man kann sich vorstellen, weshalb bei den im vorigen Abschnitt besprochenen inhomogenen Isolatorschichten die Aufladung durch positive Ionen nicht ebenfalls in Erscheinung tritt. Wenn die Isolator Körnchen schon etwas aufgeladen sind, werden die auf die Kathode treffenden Ionen der Entladung diese positiven Stellen meiden und nur an die freien Metall-

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze u. W. Bär, ZS. f. Phys. **106**, 662, 1937; J. Mühlendorff, l. c.



stellen gelangen, um dort neutralisiert zu werden. Eine stärkere Aufladung der Teilchen kann somit durch die Ionen nicht erfolgen. Dagegen besteht bei den homogenen Schichten nur die eine Möglichkeit, daß die Ionen sich an der Vorderseite der Schicht ansetzen.

Deutliche Unterschiede in den beiden Arten der Aufladung führen zu der Annahme, daß die durch Ionen hervorgerufene Aufladung hauptsächlich an der Oberfläche sitzt, während die Aufladung durch die Photonen im Inneren der Schicht liegt. Wenn man nämlich nach erfolgter Aufladung Elektronen auf die Elektrode sendet, indem man sie als Anode einer Entladung schaltet, wird die durch Ionen hervorgerufene Aufladung sofort neutralisiert, während die durch Photonen hervorgerufene Aufladung bei kleinen Entladungen unbeeinflusst bleibt und bei größeren Entladungen sogar noch verstärkt wird.

Ein weiterer wesentlicher Unterschied liegt in der Abhängigkeit der Effekte von Brenndauer und Stromstärke. Die Aufladung einer inhomogenen Isolatorschicht erfolgt verhältnismäßig langsam, was auch daran zu er-

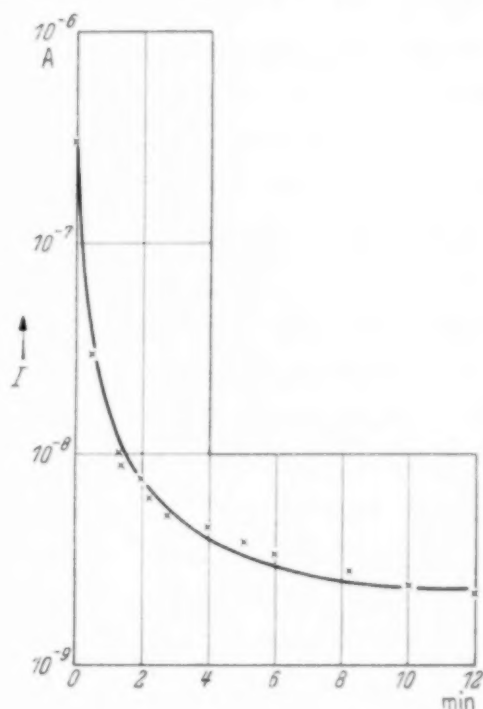


Fig. 11. Elektronenemission von einem Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Blech, nachdem dieses Kathode einer Entladung war.  
Argon 3 Torr.

$i = 0,3 \text{ mA}$ .  $t_B = 0,2 \text{ sec}$ .  
Saugspannung  $U_0 = 180 \text{ Volt}$ .

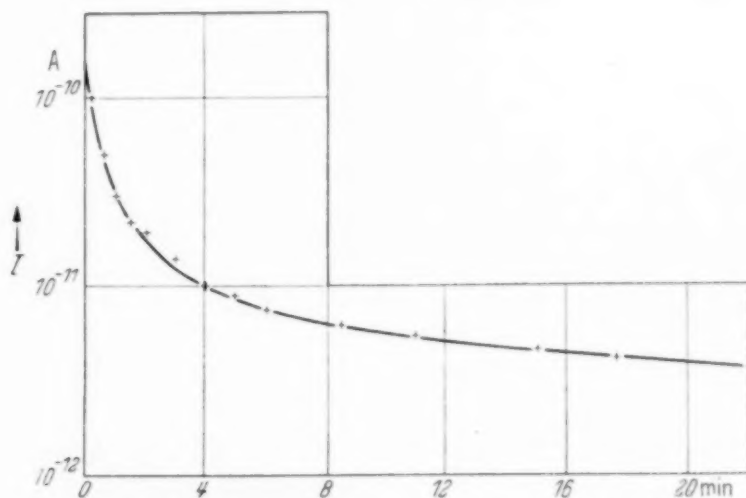


Fig. 12. Elektronenemission von einem Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Blech, nachdem dieses Anode einer Entladung in Helium war.

kennen ist, daß beim Einschalten zunächst eine Glimmentladung entsteht, die erst nach einigen Augenblicken in die Spritzentladung übergeht. Der Wechsel der Entladungsform tritt erst ein, wenn der Feldelektronenstrom eine gewisse Stärke erreicht hat. Bei den homogenen Schichten dagegen genügen schon ganz kurze Entladungsstöße von sehr kleiner Stromstärke, um die größte mögliche Aufladung der Schicht zu erzeugen. Nach Güntherschulze ist die Aufladung begrenzt durch die sichtbaren funkenartigen Durchschläge, die übrigens etwas anderes sind als das „Funkeln“ bei hoher Stromdichte. Wenn durch Zufall im Augenblick des Abschaltens der Entladung noch ein solcher Durchschlag durch die Isolierschicht auftritt, ist tatsächlich der nun folgende Nachstrom bedeutend kleiner, was also in Übereinstimmung mit der Annahme von Güntherschulze ist.

Alle diese Erscheinungen wurden quantitativ nicht weiter verfolgt, da sie zu sehr von der Schichtdicke abhängig sind und die Elektroden auch während des Betriebes Veränderungen erleiden.

Bei den homogenen und inhomogenen Isolatorschichten hat man es also mit zwei verschiedenen Typen der Feldemission zu tun, womit sich auch die Vermutung<sup>1)</sup> bestätigt, daß es zwei verschiedene Arten der Spritzentladung gibt. Außerdem ist bei Entladungen in Helium noch eine Kombination der beiden Formen möglich.

Die vorliegende Arbeit wurde im Forschungslaboratorium II der Siemenswerke ausgeführt. Herrn Prof. Dr. G. Hertz danke ich bestens für sein stets förderndes Interesse. Herrn Dr.-Ing. habil. R. Schade bin ich für viele Anregungen und wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> A. Güntherschulze u. W. Bär, ZS. f. Phys. **106**, 668, 1937.

## Über die Dipolnatur der elementaren Lichtzentren.

Vom **P. Selényi** in Budapest.

(Eingegangen am 3. Januar 1939.)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit „Herstellung und Eigenschaften weitwinkliger optischer Interferenzerscheinungen“ habe ich den experimentellen Beweis erbracht, daß die in einer fluoreszierenden Lösung wirksamen elementaren Lichtzentren Kugelwellen entsenden, welche sämtliche Eigenschaften einer einfachen Dipolstrahlung aufweisen<sup>1)</sup>. In der Beschreibung der diesbezüglichen Beobachtungen auf S. 406 befindet sich der folgende Satz: „Die Erklärung hierfür ergibt sich leicht, falls man in polarisiertem Lichte und bei einem Austrittswinkel von ungefähr  $45^\circ$  die Streifen beobachtet.“ Dieser Satz ist leider nicht klar genug gefaßt und kann — wie in den Physikalischen Berichten **19**, 2197, 1938 — dahin verstanden werden, daß die *Erregung* der Fluoreszenz mit polarisiertem Lichte erfolgte. Ich möchte ausdrücklich hervorheben, daß dies nicht der Fall war. Die Erregung erfolgte durchweg mit natürlichem Lichte, das erregte Fluoreszenzlicht war also auch stets natürliches, unpolarisiertes Licht, und es wurde bei den in Rede stehenden Beobachtungen nur ein Analysator (ein sogenanntes Polaroidfilter) vor das Auge des Beobachters gesetzt. Der weitere Teil der Beschreibung, sowie die Erklärung der Beobachtungen dürfte unzweideutig sein.

Ujpest b. Budapest, Tungsram Forschungslaboratorium, Dezember 1938.

---

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. **108**, 401, 1938.

## Autorenregister.

- Ardenne, Manfred v. Die durch Elektronenstreuung im Objekt verursachten Abbildungsfehler des Elektronenmikroskops und ihr Verhältnis zueinander. S. 152.
- Atkinson, R. d'E. Über Gangsprünge bei Uhren in Greenwich und Göttingen. S. 133.
- Auer, Reinhold. Über die allseitige Intensität der Ultrastrahlung in der Atmosphäre. S. 559.
- Bär, Werner s. Güntherschulze, A.
- Baumann, Werner. Entstehung und Strukturelektrolytischerzeugter Aluminiumoxydschichten. S. 708.
- Betz, Hans s. Güntherschulze, A.
- Brinkmann, C. Durchschlagssenkung für Luft von Atmosphärendruck. S. 737.
- Bronder, O. s. Mattossi, F.
- Buchheim, W. s. Stuart, H. A.
- Budó, A. und Kovács, I. Über die Störungen zwischen  $\Sigma$ -Termen von verschiedener Multiplizität. S. 633.
- Büttner, Heinz. Die Anfangscharakteristik der Townsend-Entladung in Edelgasen. S. 750.
- Ehmert, A. s. Regener, E.
- Fleischmann, R. Zusammensetzung der durch langsame Neutronen erzeugten Cadmium-Strahlung. S. 281.
- Flemberg, Harald. Aufnahmen von kurzwelligen optischen Spektrallinien mit gebogenem Kristall als Beugungsgitter. S. 747.
- Flügge, S. Über die Bremsung von Neutronen in wasserstoffhaltigen Substanzen. S. 109.
- Foradori, Ernst. Das Raumbild der Physik. S. 537.
- Fünfer, Erwin. Neutronen der kosmischen Ultrastrahlung. S. 351.
- Geigel, E. s. Rumpf, E.
- Gerö, L. und Schmid, R. Über die Dissoziationsschemata der zweiatomigen Hydride und Deuteride. S. 588.
- Glaser, Walter. Über die Ablenkfehler von elektrischen und magnetischen Ablenssystemen. S. 357.
- Gockel, H. und Schuler, M. Bemerkung zu der Arbeit von R. d'E. Atkinson: „Über Gangsprünge bei Uhren in Greenwich und Göttingen“. S. 680.
- Gollnow, H. s. Schuler, H.
- Gombás, Paul. Über eine Methode zur Berechnung der Lage und Breite des Energiebandes der Valenzelektronen in Alkalimetallen. S. 195.
- Grigorovici, Radu. Die Zündspannung von reinem Quecksilberdampf. S. 596.
- Grundström, B. Über die Prädissoziation in den Spektren zweiatomiger Moleküle. S. 55.
- Güntherschulze, A., Bär, Werner und Winter, Alfred. Die Elektronenablösung durch den Aufprall der positiven Ionen auf die Kathode einer Glimmentladung. IV. Zusammenhang der  $\gamma$ -Werte mit der Ablösearbeit der Elektronen und die Folgen dieses Zusammenhanges auf den Mechanismus der normalen Glimmentladung. S. 208.
- , Betz, Hans und Kleinwächter, Hans. Die Diffusion von Wasserstoff und Deuterium durch Eisen. I. Das Eisen als Kathode einer Glimmentladung. S. 657.
- Haake, H. und Walcher, W. Zur Frage des Kathodensprungs. S. 174.
- Haber, H. s. Schüler, H.
- Haberstroh, A. s. Valentiner, S.
- Hellwege, K.-H. Über rasterförmige Reflexionsgitter, Nachtrag. S. 495.
- Hiedemann, E. (zu den Einwänden der Herren Cl. Schaefer und L. Bergmann), Bemerkung zur Arbeit: K. H. Hoesch, „Messung der elastischen Konstanten von durchsichtigen isotropen Festkörpern nach einer neuen Methode“. S. 558.



- Hilsch, R. und Pohl, R. W. Steuerung von Elektronenströmen mit einem Dreielektrodenkristall und ein Modell einer Sperrschicht. S. 399.
- Hinz, Hans. Elastische Deformationen am Seignettesalz. S. 617.
- Hirone, T. s. Honda, K.
- Honda, K. und Hirone, T. Über die magnetische Anisotropie des Eisens, Nickels und Kobalts. S. 477.
- Jensen, H. Das Druck-Dichte-Diagramm der Elemente bei höheren Drucken am Temperaturnullpunkt. S. 373.
- Jordan, P. Anmerkung zur Theorie der Elementarteilchen. S. 498.
- Kern, J. und Schulz, P. Die Strahlungsflüsse der Spektrallinien in der Quecksilberhochdruckentladung in Abhängigkeit von Leistung, Druck und Rohrdurchmesser. S. 454.
- Khastgir, S. R. und Sirajuddin, K. Über den Einfluß von Verzerrungen durch nichtlineare Gleichrichtung auf die Messung von Dielektrizitätskonstanten mittels der Schwebungsmethode. S. 475.
- Khol, František. Eine Methode zur Messung der elastischen Konstanten und der Phasengeschwindigkeiten transversaler und longitudinaler Wellen. S. 450.
- Kleinwächter, Hans s. Güntherschulze, A.
- Korsching, H. s. Schüler, H.
- Kossel, W. Bemerkungen über elektrostatische Maschinen. S. 264.
- Kovács, I. Über die Störungen zwischen  $\Sigma$ -Termen von gleicher Multiplizität. S. 640.
- s. Budó, A.
- Kramer, J. Der Übergang des amorphen Metalls in den kristallinen Zustand. S. 409.
- Die Supraleitfähigkeit und die amorphe Metallmodifikation. S. 423.
- Krüger, Hubert. Über die Anreicherung des  $N^{15}$ -Isotops und einige spektroskopische Untersuchungen am  $N^{15}$ . S. 467.
- Larsén, Tage. Refraktion und Dispersion des Chlorwasserstoffs, Bromwasserstoffs und Schwefelwasserstoffs und der isotopen schweren Moleküle DCl, DBr und  $D_2S$ . S. 391.
- Lichtblau, H. s. Mattauch, J.
- Matossi, F. und Brönder, O. Das ultrarote Absorptionsspektrum einiger Silikate. S. 1.
- Mattauch, J. und Lichtblau, H. Ein bemerkenswertes Isotop des Cassiopeiums. S. 514.
- Meyeren, W. v. Zum Serienspektrum des Helium I. S. 46.
- Mittmann, A. s. Suhrmann, R.
- Neugebauer, Th. Über die magnetischen Momente der schweren Kerne. S. 125.
- Norling, F. Koinzidenzmessungen an den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlen des künstlich radioaktiven Arsens. S. 158.
- Novobatzky, K. F. Zur Quantenelektrodynamik. S. 292.
- Paetow, Heinz. Über die als Nachwirkung von Gasentladungen an den Elektroden auftretende spontane Elektronenemission und die Feldelektronenemission an dünnen Isolatorschichten. S. 770.
- Papapetrou, A. Zur Theorie der Supraleitung. S. 318.
- Peterlin, Anton. Über die Viskosität von verdünnten Lösungen und Suspensionen in Abhängigkeit von der Teilchenform. S. 232.
- Pohl, R. W. s. Hilsch, R.
- Rauch, Walter. Die ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihydride. S. 650.
- Recknagel, A. Theorie der Elektronenbewegung im Ablenkkondensator. S. 61.
- Regener, R. und Ehmert, A. Über die Schauer der kosmischen Ultrastrahlung in der Stratosphäre. S. 501.
- Reinsberg, C. Quantenmechanische Berechnung der an Spektrallinien auftretenden Druckeffekte. I. S. 95.
- Riewe, K.-H. und Rompe, R. Über die Besetzungszahlen der Elektronenterme in einem teilweise ionisierten Gas. S. 79.
- Roig, J. s. Schüler, H.

- Rompe, R. und Schön, M. Diskussion der Neon-Entladung vom Standpunkt der unvollständigen Gleichgewichte in der Säule. S. 345.
- s. Riewe, K.-H.
- Rudolph, Gerhart. Temperaturmessungen in einer Glimmentladung. S. 523.
- Differentialmanometer zur Messung sehr geringer Druckunterschiede. S. 535.
- Rumpf, E. und Geigl, E. Über Beobachtungen an kleinen Flüssigkeitströpfchen. S. 301.
- Ryde, Nils. Über die Intensitätsverhältnisse der Stark-Effekt-Komponenten der Wasserstofflinien. II. Einfluß der Anregungsbedingungen auf die Intensitätsverhältnisse. S. 683.
- Schade, R. Über den Zündvorgang der elektrischen Entladung bei Atmosphärendruck. S. 437.
- Schmid, R. s. Gerö, L.
- Schmidt, Th. Der Einfluß eines elektrischen Kernquadrupolmoments auf den Paschen-Back-Effekt der Hyperfeinstruktur und die Struktur der Quecksilberlinie 2537 Å. S. 332.
- Schön, M. s. Rompe, R.
- Schüler, H. und Gollnow, H. Anhang zur vorstehenden Mitteilung. S. 521.
- Gollnow, H. und Haber, H. Über Molekülbildungsprozesse mit und ohne Boltzmann-Verteilung und über Umwandlung von Translations- in Rotationsenergie. S. 484.
- — — Zur Deutung der als „Druckeffekt“ bezeichneten Erscheinung im Spektrum des Aluminiumhydrides. S. 508.
- und Korsching, H. Magnetische Momente von  $^{171,173}\text{Yb}$  und Isotopenverschiebung beim Yb I. S. 386.
- Roig, J. und Korsching, H. Mechanische Momente von  $^{171,173}\text{Yb}$  Quadrupolmoment von  $^{173}\text{Yb}$  und Häufigkeitsverhältnis von  $^{173}\text{Yb}$   $^{171}\text{Yb}$ . S. 165.
- Schuler, M. s. Gockel, H.
- Schulz, P. s. Kern, J.
- Selényi, P. Über die Dipolnatur der elementaren Lichtzentren. S. 791.
- Sirajuddin, K. s. Khastgir, S. R.
- Stuart, H. A. und Buchheim, W. Über den Zusammenhang zwischen dem Depolarisationsgrade des an Flüssigkeiten molekular gestreuten Lichtes und der Kerr-Konstante. S. 36.
- Suhrmann, R. und Mittmann, A. Über den Ursprung der an zusammengesetzten Photokathoden beobachteten mehrfachen spektralen Maxima auf Grund von spektralen Empfindlichkeitskurven bei 293° und bei 83° abs. S. 18.
- — Über die lichtelektrische Anregung zusammengesetzter Photokathoden bei tiefen Temperaturen. S. 137.
- Svartholm, N. Über das wellenmechanische Zweizentrenproblem. S. 186.
- Trumpy, B. Sekundärwirkungen der weichen und durchdringenden Komponente der Ultrastrahlung. S. 338.
- Tyrén, Folke. Die optischen *L*-Spektren der Elemente Chrom bis Kobalt im extremen Ultraviolett. S. 314.
- Tzschaschel, Rolf. Über einen neuen empfindlichen Lichtzähler. S. 215.
- Valentiner, S. und Haberstroh, A. Bemerkungen zu einer Arbeit von Ageew und Ageewa: „Feste Lösungen von Indium und Blei“. S. 212.
- Walcher, W. s. Haake, H.
- Winter, Alfred s. Güntherschulze, A.
- Zirkler, Johannes. Der Barometer-effekt bei ungepanzelter Ultrastrahlenmessung. S. 183.

# Quellen und Studien zur Geschichte der Mathematik, Astronomie und Physik

Begründet von O. Neugebauer, J. Stenzel, O. Toeplitz

Herausgegeben von

**O. Neugebauer** und **O. Toeplitz**

Kopenhagen

Bonn

## Abteilung A: Quellen

4. Band: Ein Werk **Ṭābit b. Qurra's** über ebene Sonnenuhren.

(كتاب ابي الحسن ثابت بن قرة  
في آلات الساعات التي تسمى رُخامات)

Herausgegeben, übersetzt und erläutert von Karl Garbers. VI, 80 Seiten. 1936.  
RM 19.80

5. Band: **V. De Falco - M. Krause - O. Neugebauer**, Hypsikles' Schrift über die Aufgänge („Anaphorikos“).  
In Vorbereitung

## Abteilung B: Studien

1. Band: Heft 3. Mit 9 Textabbildungen. 168 Seiten. 1930. RM 29.80  
Aus dem Inhalt: **Beiträge zur kritischen Textgestaltung des Autolykos und des Hypsikles.** Von V. De Falco.
2. Band: Heft 1. Mit 3 Textabbildungen. 80 Seiten. 1932. RM 9.60  
Aus dem Inhalt: **The Indebtedness of Greek to Chaldaean Astronomy.** By J. K. Fotheringham.
3. Band: Heft 2. Mit 14 Textabbildungen. 172 Seiten. 1936. RM 22.60  
Aus dem Inhalt: **Schmidt, Geschichte der geodätischen Instrumente und Verfahren im Altertum und Mittelalter.** (Rezension von O. Neugebauer.) — **Schaumberger, Drittes Ergänzungsheft zu Kugler, Sternkunde und Sterndienst in Babel.** (Rezension von O. Neugebauer.)  
Heft 4. Mit 25 Textabbildungen. 161 Seiten. 1936. RM 26.60  
Aus dem Inhalt: **H. J. Mette, Sphalropolia. Untersuchungen zur Kosmologie des Krates von Pergamon.** (Ref. O. Neugebauer). — **M. Caspar, Bibliographia Kepleriana.** (Ref. O. Toeplitz).
4. Band: Heft 1. Mit 8 Textabbildungen. 94 Seiten. 1937. RM 14.80  
Aus dem Inhalt: **Untersuchungen zur antiken Astronomie I.** Von O. Neugebauer. — **Untersuchungen zur antiken Astronomie II. Datierung und Rekonstruktion von Texten des Systems II der Mondtheorie.** Von O. Neugebauer.  
Heft 2. Mit 10 Textabbildungen. 86 Seiten. 1937. RM 13.60  
Aus dem Inhalt: **Ṭābit b. Qurra's Buch über die ebenen Sonnenuhren.** Von P. Luckey. — **Neue astrologische Texte des Hermes Trismegisters.** Von W. Gundel. (Kritisches Referat von A. Schott.)  
Heft 3. 178 Seiten. 1938. RM 28.60  
Aus dem Inhalt: **Untersuchungen zur antiken Astronomie III. Die babylonische Theorie der Breitenbewegung des Mondes.** Von O. Neugebauer. — **A. Rome, Commentaires de Pappus et de Théon d'Alexandrie sur l'Almageste.** (Kritisches Referat von O. Neugebauer.)  
Heft 4. Mit einer Tafel. 65 Seiten. 1938. RM 11.60  
Inhalt: **Die Entstehungsgeschichte der ägyptischen Bruchrechnung.** Von B. L. van der Waerden. — **Untersuchungen zur antiken Astronomie IV. Ein demotischer astronomischer Papyrus (Pap. Carlsberg 9).** Von O. Neugebauer und A. Volten. — **Untersuchungen zur antiken Astronomie V. Der Halleysche „Saros“ und andere Ergänzungen zu UAA III.** Von O. Neugebauer. — **Literaturhinweise und Besprechungen.**

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN